

Synthese und Charakterisierung von Spinell-Sialon

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von
Dipl.-Ing. Toni André Groß
aus Rüsselsheim

Referent: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Hartmut Fueß

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Prof. h. c. Dr. h. c. Ralf Riedel

Tag der Einreichung: 03. Mai 2011

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Oktober 2011

Darmstadt 2012

D17

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2004 bis Dezember 2010 im Fachgebiet Strukturforschung des Fachbereiches Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Hartmut Fueß angefertigt. Sie wurde im Rahmen des Projektes „Synthese und Eigenschaften neuer (Oxid)nitrid-Keramiken: Spinell-Nitride und -Sialone“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projektnummern KR 1739/14 und FU 125/39) finanziert.

„Die Neugier steht immer an erster Stelle eines Problems, das gelöst werden will.“

Galileo Galilei, (1564 - 1642),
italienischer Physiker und Astronom.

„Wissenschaft ist wie Sex. Manchmal kommt etwas Sinnvolles dabei raus, das ist aber nicht der Grund, warum wir es tun.“

Richard P. Feynman, (1918 - 1988),
US-amerikanischer Physiker und Nobelpreisträger.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	iii
Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	xi
Symbolverzeichnis	xiii
1 Einführung	1
2 Grundlagen	4
2.1 Härte	4
2.1.1 Charakteristika zu Hartmaterialien	4
2.1.2 Metallische Hartstoffe	5
2.1.3 Nichtmetallische Hartstoffe	7
2.1.4 Härte - eine physikalisch eindeutige Größe?	9
2.1.5 Härteprüfverfahren	14
2.2 Mechanische Eigenschaften	20
2.2.1 Elastizitätsmodul E , Schermodul G und Querkontraktionszahl ν	22
2.2.2 Kompressionsmodul K	22
2.2.3 Bruchzähigkeit K_{Ic}	23
2.3 Hochdruck- und Hochtemperatursynthese aus thermodynamischer Sicht	24
2.3.1 Zustandsgleichungen	29
2.3.2 Zustandsgleichung nach Birch-Murnaghan	30
2.4 Hochdruck/-temperatur als Synthesemethode	34
2.4.1 Übersicht der Hochdruckverfahren	35
2.4.2 Multi-Anvil-Pressen	38
2.4.3 Diamantstempelzelle	44

2.5	Motivation	47
3	Das System Si-Al-O-N	48
3.1	Siliciumnitrid	48
3.1.1	Struktur	49
3.1.2	Spinell-Si ₃ N ₄	51
3.1.3	Synthese	54
3.1.4	Verarbeitung	55
3.2	β -Sialon	57
3.3	Verwandte Systeme	62
3.4	γ - oder Spinellsialon	66
3.4.1	Experimentelle Arbeiten	66
3.4.2	Theoretische Arbeiten	68
3.5	Anwendungen	70
4	Präparative Arbeiten	72
4.1	Das Ausgangsmaterial β -Sialon	72
4.1.1	Synthese von β -Sialon	73
4.1.2	Eigene β -Sialon-Synthesen	74
4.1.3	Versuche mit Präkursoren	77
4.2	Multi-Anvil-Synthesen	78
5	Experimentelle Techniken	82
5.1	Diffraction	82
5.1.1	Röntgenpulverbeugung (XRD)	82
5.1.2	Bestimmung der thermischen Expansion	84
5.1.3	Messung der Kompressibilität in der Diamantstempelzelle (DAC)	91
5.2	Spektroskopie	93
5.2.1	Röntgenabsorptions- und Röntgenemissionsspektroskopie	93
5.2.2	Magnetische Kernspinresonanzspektroskopie	102
5.3	Mechanische Eigenschaften	102
5.4	Transmissionselektronenmikroskopie	103
6	Ergebnisse und Diskussion	105
6.1	Diffraction	105
6.1.1	Röntgenpulverbeugung (XRD)	105

6.1.2	Bestimmung der thermischen Expansion	122
6.1.3	Messung der Kompressibilität in der Diamantstempelzelle (DAC)	131
6.2	Spektroskopie	137
6.2.1	Röntgenabsorptions- und Röntgenemissionsspektroskopie	137
6.2.2	Magnetische Kernresonanzspektroskopie	152
6.3	Mechanische Eigenschaften	156
6.4	Transmissionselektronenmikroskopie	161
7	Zusammenfassung und Ausblick	169
8	Anhang	172
8.1	Allgemeines Hookesches Gesetz	172
8.2	Versuchsprotokolle der Multi-Anvil-Synthesen	175
4.2.1	Z 404	176
4.2.2	H 2283	177
4.2.3	Z 455	178
4.2.4	H 2400	180
4.2.5	H 2401	181
4.2.6	Z 456	182
4.2.7	H 2532	183
4.2.8	H 2533	184
4.2.9	H 2534	185
4.2.10	Z 550	186
4.2.11	H 2643	187
4.2.12	H 2644	188
4.2.13	S 4007	189
4.2.14	H 2645	190
4.2.15	H 2646	191
8.3	Heizprotokolle der Multi-Anvil-Synthesen	193
8.4	Strukturen	200
8.5	Röntgenpulverdiffraktogramme	202
	Literaturverzeichnis	209

Abbildungsverzeichnis

1.1	Technologie und Entwicklung	2
2.1	Härteprüfverfahren nach Vickers und Brinell	15
2.2	Härteprüfverfahren nach Knoop	18
2.3	Dehnung und Scherung	21
2.4	Variation von Druck und Temperatur	27
2.5	Phasendiagramm von Kohlenstoff	28
2.6	Kompressionsdaten für Gold	33
2.7	5000 t-Presse	35
2.8	Einzelteile einer Druckzelle	36
2.9	6/8-Multi-Anvil-Apparat	39
2.10	6/8-Multi-Anvil-Presse und Walker-Modul	40
2.11	Wolframcarbidwürfel	41
2.12	Präparierter Satz aus Wolframcarbidwürfeln	42
2.13	Die oktaedrische Druckzelle	43
2.14	Diamantstempelzelle	44
3.1	Einheitszelle von α -Si ₃ N ₄	49
3.2	Einheitszelle von β -Si ₃ N ₄	50
3.3	Einheitszelle von γ -Si ₃ N ₄	51
3.4	Festigkeit und Dichte von Si ₃ N ₄ -Keramiken	56
3.5	Publikationsverlauf zum Thema Sialon	57
3.6	Vickershärte und Bruchzähigkeit in Abhängigkeit vom Substitutionsgehalt z . .	60
3.7	Phasendiagramm Si–Al–O–N	63
3.8	Gitterparameter Alon und Sialon	64
4.1	Druckprofil	78
4.2	Heizleistung gegen Temperatur H 2645	79

4.3	Druckkalibrationskurven aus dem Bayerischen Geoinstitut	81
5.1	Zerlegtes Multi-Anvil-Experiment	85
5.2	Oktaederlängsschnitt	86
5.3	Halogenspiegelofen	87
5.4	Aufbau zur Messung des thermischen Expansionskoeffizienten	89
5.5	Diffraktogramm zur Bestimmung des thermischen Expansionskoeffizienten . . .	90
5.6	Energiebereiche von NEXAFS/XANES und EXAFS	93
5.7	Ordnungszahlabhängige Fluoreszenzausbeute	97
5.8	Schematische Zeichnung des SXFS-Spektrometers	98
5.9	Bandlücke von Si	99
6.1	XRD von β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} mit $z = 4,2$	106
6.2	Detaildarstellung XRD von β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} mit $z = 4,2$	107
6.3	Gitterparameter a_0 von β -Sialon	108
6.4	Gitterparameter c_0 von β -Sialon	108
6.5	Produkte beta-Sialonsynthese	109
6.6	XRD von β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} mit $z \sim 0,9$	110
6.7	Farbverlauf von beta-Sialon	110
6.8	XRD von β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} mit $z \sim 2,7$	111
6.9	XRD Präkursorversuch	112
6.10	XRD von γ -Al _{3-$\frac{x-3}{3}$} O _x N _{1+$\frac{x-3}{3}$}	113
6.11	XRD von Z 404	115
6.12	XRD von H 2534	116
6.13	XRD von H 2532	118
6.14	XRD von H 2533	119
6.15	Gitterkonstanten von β -Sialon in a -Richtung	123
6.16	Gitterkonstanten von β -Sialon in c -Richtung	123
6.17	Ausdehnungskoeffizient von β -Sialon in a - und c -Richtung	126
6.18	Temperaturabhängige Gitterkonstante von γ -Sialon	128
6.19	T-Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten von γ -Sialon im Vergleich . . .	130
6.20	Röntgendiffraktogramm zur Messung der Kompressibilität ($p = 2,0$ GPa) . . .	131
6.21	Kompressionsdaten für γ -Sialon	132
6.22	Kompressionsdaten für γ -Sialon mit Unterteilung in Druckbereiche	133
6.23	BM2-Eos und BM3-EoS mit unterschiedlichen Parametern im Vergleich . . .	134

6.24	Anregung mit unterschiedlichen Photonenenergien	138
6.25	NEXAFS- und SXFS-Daten Si L _{2,3} -Kante	139
6.26	NEXAFS- und SXFS-Daten Al L _{2,3} -Kante	141
6.27	NEXAFS- und SXFS-Daten O K _α -Kante	142
6.28	NEXAFS- und SXFS-Daten N K _α -Kante	144
6.29	Vergleich der β-Sialon-Strukturmodelle	145
6.30	Bestimmung der Bandlücke	147
6.31	NEXAFS/SXFS-Daten γ-Sialon (z = 2,0)	149
6.32	NEXAFS/SXFS-Daten γ-Sialon (z = 2,2)	150
6.33	NEXAFS/SXFS-Daten γ-Sialon (z = 4,0)	150
6.34	Vergleich MAS NMR Festkörper-Pulver	154
6.35	²⁷ Al-MAS-NMR γ-Sialon	155
6.36	Lastabhängige Vickershärte von Spinell-Sialon	157
6.37	Photographie Probenoberfläche H 2534	159
6.38	Verschiedene TEM-Aufnahmen	161
6.39	Verschiedene TEM-Aufnahmen	162
6.40	Beugungsbild 8H-Polytyp	163
6.41	TEM-Aufnahmen vom 8H-Polytyp	164
6.42	Strukturmodell 8H-Polytyp	166
6.43	EDX-Spektren β-Sialon	168
8.1	Schaubild Spannungstensor	172
8.2	Heizleistung gegen Temperatur Z 404	193
8.3	Heizleistung gegen Temperatur H 2283	193
8.4	Heizleistung gegen Temperatur Z 455	194
8.5	Heizleistung gegen Temperatur H 2400	194
8.6	Heizleistung gegen Temperatur Z 456	195
8.7	Heizleistung gegen Temperatur H 2532	195
8.8	Heizleistung gegen Temperatur H 2533	196
8.9	Heizleistung gegen Temperatur H 2534	196
8.10	Heizleistung gegen Temperatur Z 550	197
8.11	Heizleistung gegen Temperatur H 2643	197
8.12	Heizleistung gegen Temperatur H 2644	198
8.13	Heizleistung gegen Temperatur S 4007	198
8.14	Heizleistung gegen Temperatur H 2645	199

8.15	Heizleistung gegen Temperatur H 2646	199
8.16	Tetraederdarstellung der Einheitszelle von α -Si ₃ N ₄	200
8.17	Tetraederdarstellung der Einheitszelle von β -Si ₃ N ₄	200
8.18	Einheitszelle von γ -Si ₃ N ₄	201
8.19	XRD β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} mit $z = 2,0$ und $2,2$	202
8.20	XRD β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} mit $z = 4,0$ und $4,2$	202
8.21	Detaildarstellung XRD von β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} mit $z = 2,0$	203
8.22	Detaildarstellung XRD von β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} mit $z = 2,2$	204
8.23	Detaildarstellung XRD von β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} mit $z = 4,0$	205
8.24	Detaildarstellung XRD von β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} mit $z = 4,2$	206
8.25	Röntgendiffraktogramm zur Messung der Kompressibilität ($p = 29,0$ GPa) . . .	207

Tabellenverzeichnis

2.1	Schmelztemperaturen	6
2.2	Bindungslängen und Dissoziationsenthalpien I	10
2.3	Bindungslängen und Dissoziationsenthalpien II	10
2.4	Bulkmodul und Härte	12
2.5	Härteprüfverfahren	14
2.6	Zum freiwilligen Ablauf einer chemischen Reaktion	25
2.7	K'_0 -Werte	32
2.8	Zusammenfassung der Hochdruckverfahren und -apparaturen	37
3.1	Allgemeine Daten zur Spinellstruktur	52
3.2	Wyckoff-Positionen für die Spinellstruktur	53
4.1	Sauerstoff- und Stickstoffkonzentration für SiO ₂ -Pulver	74
4.2	Einwaage B_Sial05_I	75
4.3	Einwaage B_Sial15_I	75
4.4	Einwaage B_Sial15_II	75
5.1	Kalibrationssubstanzen NEXAFS und SXFS	100
6.1	Gitterparameter von β -Sialon	114
6.2	Phasenanalyse der erhaltenen Produkte	120
6.3	Gitterparameter von β -Sialon (Blindprobe 1) und Platin	124
6.4	Gitterparameter von β -Sialon (Blindprobe 2) und Platin	125
6.5	Gitterparameter von Platin und γ -Sialon	129
6.6	Parameter der EoS-Gleichungen für Bereich I	135
6.7	Elektronische Bandlücke β -Sialon	148
6.8	Elektronische Bandlücke γ -Sialon	151
6.9	Literaturwerte ²⁷ Al-MAS-NMR	153

6.10	Härtewerte Spinell-Sialon (Vickers)	158
6.11	Härtewerte Spinell-Sialon (Knoop)	160
6.12	Kristallographische Daten Sialon-Polytypen	165
8.1	Heizprotokoll Z 404	177
8.2	Heizprotokoll H 2283	178
8.3	Heizprotokoll Z 455	179
8.4	Heizprotokoll H 2400	180
8.5	Heizprotokoll Z 456	182
8.6	Heizprotokoll H 2532	183
8.7	Heizprotokoll H 2533	184
8.8	Heizprotokoll H 2534	185
8.9	Heizprotokoll Z 550	186
8.10	Heizprotokoll H 2643	188
8.11	Heizprotokoll H 2644	189
8.12	Heizprotokoll S 4007	190
8.13	Heizprotokoll H 2645	191
8.14	Heizprotokoll H 2646	192

Symbolverzeichnis

Größe	Bezeichnung	Einheit
A	Oberfläche des bleibenden Eindrucks (Fläche)	mm ²
A	Rotationsmatrix	
a	halbe Risslänge	nm
a_0, b_0, c_0	Gitterkonstante	Å (= 10 ⁻¹⁰ m)
a_n	druckabhängige Koeffizienten	
C_{ijkl}	elastische Konstanten	
D	Durchmesser der Prüfkugel (Brinell)	mm
d	arithmetischer Mittelwert der Abdruckdiagonalen	mm
dx	differentielle Änderung der Größe x	
E	Elastizitätsmodul	GPa
F	Freie Energie	kJ/mol
F	(Prüf-)Kraft	N
f	Geometriefaktor	
f_ϵ	Eulersche Dehnung	
G	Freie Reaktionsenthalpie	kJ/mol
G	Schermodul	GPa
H	Reaktionsenthalpie	kJ/mol
H_M	Mohshärte	
HB	Brinellhärte	
HR	Rockwellhärte	
HV	Vickershärte	
h	Probenhöhe	mm
hkl	Miller-Indizes eines Beugungsreflexes	

$[hkl]$	Richtung einer Zonenachse	
I	elektrische Stromstärke	A
K, K_0 (B, B_0)	Kompressionsmodul	GPa
K'_0, K''_0	erste und zweite Ableitung des Kompressionsmoduls	GPa
K_{Ic}	Bruchzähigkeit	MPa \sqrt{m}
l, l_0	Länge	mm
l_D	lange Eindruckdiagonale (Knoop)	nm
N	Koordinationszahl	
\bar{N}	mittlere Koordinationszahl	
n	Stoffmenge	mol
P	elektrische Leistung	W
p	Druck	Pa (= N/m ²)
r_0	Gleichgewichtsabstand zwischen zwei Atomen	Å oder nm
r_{NM}	Atomradius Nichtmetall	Å oder nm
r_M	Atomradius Metall	Å oder nm
S	Entropie	kJ/mol
s	Hub (stroke)	mm
T	Temperatur	K oder °C
T_S	Schmelztemperatur	K oder °C
t	Zeit	s oder min
U	innere Energie	kJ/mol
U	elektrische Spannung	V
V	Volumen	m ³
V_m	molares Volumen	m ³ /mol
x, z	Substitutionsgrad	

Größe	Bezeichnung	Einheit
α	Scherwinkel	°
α	linearer therm. Ausdehnungskoeffizient	10^{-6} K^{-1}
α, β, γ	Winkel der Einheitszelle	°
γ	Scherung	
γ	therm. Volumenausdehnungskoeffizient	10^{-3} K^{-1}
Δx	Differenz $x_2 - x_1$	
$\Delta_0 H$	Dissoziationsenthalpie	kJ/mol
ϵ	Dehnung	
θ	Beugungswinkel	°
κ	Kompressibilität	GPa^{-1}
λ	Wellenlänge	Å oder nm
ν	Querkontraktionszahl	
ρ	Dichte	g/cm^3
σ	mechanische Spannung	Pa (= N/m^2)
τ_{crit}	(kritische) Schubspannung	Pa (= N/m^2)
ϕ	Bindungswinkel	°

Abkürzung	Erklärung
DAC	Diamantstempelzelle (<i>diamond anvil cell</i>)
HIP	Heiß-isostatische Presse (<i>hot-isostatic press</i>)
HP-HT	Hochdruck-Hochtemperatur (<i>high pressure/high temperature</i>)
TE (TC)	Thermoelement (<i>thermocouple</i>)
TEL	Einschnittlänge eines WC-Würfels (<i>truncated edge length</i>)

Kapitel 1

Einführung

In der menschlichen Geschichte gelang es immer wieder, die Entwicklung und Ausbreitung der Spezies durch technische Nutzung neuer Werkstoffe voranzutreiben. Am Anfang der Werkzeugnutzung stand der Faustkeil, dessen Werkstoff diese Periode der Geschichte benennt: Steinzeit. In diesem Zeitabschnitt wurden natürlich vorkommende Rohstoffe und Überreste pflanzlichen oder tierischen Ursprungs als Werkstoffe genutzt. Stein, Holz, Rinde, Knochen, Elfenbein, Leder sowie Ton bzw. die daraus entwickelten Werkzeuge wie z. B. Angelhaken aus Knochen oder Tongefäße vereinfachten den Alltag und sicherten nicht nur das Überleben des Menschen, sondern unterstützten auch dessen Ausbreitung.

Zum Ende der Jungsteinzeit wurden erstmals gezielt Werkstoffe hergestellt. Mit der Entdeckung und der technischen Nutzung der Metalle – zunächst der gediegen vorkommenden Metalle wie Kupfer, Silber und Gold. Ab dem 4. Jahrtausend v. Chr.¹ wurde die nächste Stufe der technischen Entwicklung erklommen: die Kupfer(stein)zeit. Jedoch waren die gediegen vorkommenden Rohstoffe limitiert und konnten den steigenden Bedarf nicht mehr decken. Aufgrund ihrer geringen Härte und des somit geringen Gebrauchswerts dieser Metalle wurden neue Wege ihrer Verarbeitung und Nutzung gesucht und diese auch gefunden.

Gegen 2200 v. Chr. entstanden in der mitteleuropäischen Bronzezeit die ersten Legierungen, welche einen höheren technischen Stand voraussetzten, da sowohl Bergbau – zur Bereitstellung der Kupfer- und Zinnerze – als auch Verhüttungstechniken benötigt wurden. Im Laufe der Zeit lösten Bronzewaffen und -werkzeuge die bis dahin gebräuchlichen Gerätschaften aus Holz, Stein oder Kupfer ab. Die stetige Weiterentwicklung des Umgangs mit Metallen führte schließlich dazu, dass auch Eisen verarbeitet werden konnte. Solange die Auswirkung des Zusammenspiels von Kohlenstoff und Eisen im Bezug auf die Eigenschaften der Legierung nicht verstanden und somit die Stahlherstellung noch nicht entdeckt worden war, wurden beide Werkstoffe

¹Der genannte Wert gilt für Mitteleuropa. Die frühesten Kupferfunde datieren ungefähr auf das 8. Jahrtausend v. Chr.

parallel verwendet. Die Eisenzeit begann damit in Mitteleuropa etwa ab dem 8. Jahrhundert v. Chr. Anhand der Benennung der Perioden im so genannten Dreiperiodensystem² kann die Relevanz der verwendeten Materialien abgelesen werden. Es wäre eine stark vereinfachte Darstellung des Sachverhalts, würde nun behauptet, das schubweise stärkere Wachstum der Menschheit sei einzig und allein der Entdeckung eines neuen Werkstoffs oder gar einer einzelnen Materialeigenschaft, beispielsweise der Härte, zuzurechnen. Verschiedenste andere Faktoren spielten bei dieser Entwicklung ihre Rolle, unter anderem die Domestizierung von Tieren und Nutzpflanzen als sichere Nahrungsquelle, die nur wenig mit der Entdeckung neuer Werkstoffe zu tun hat.

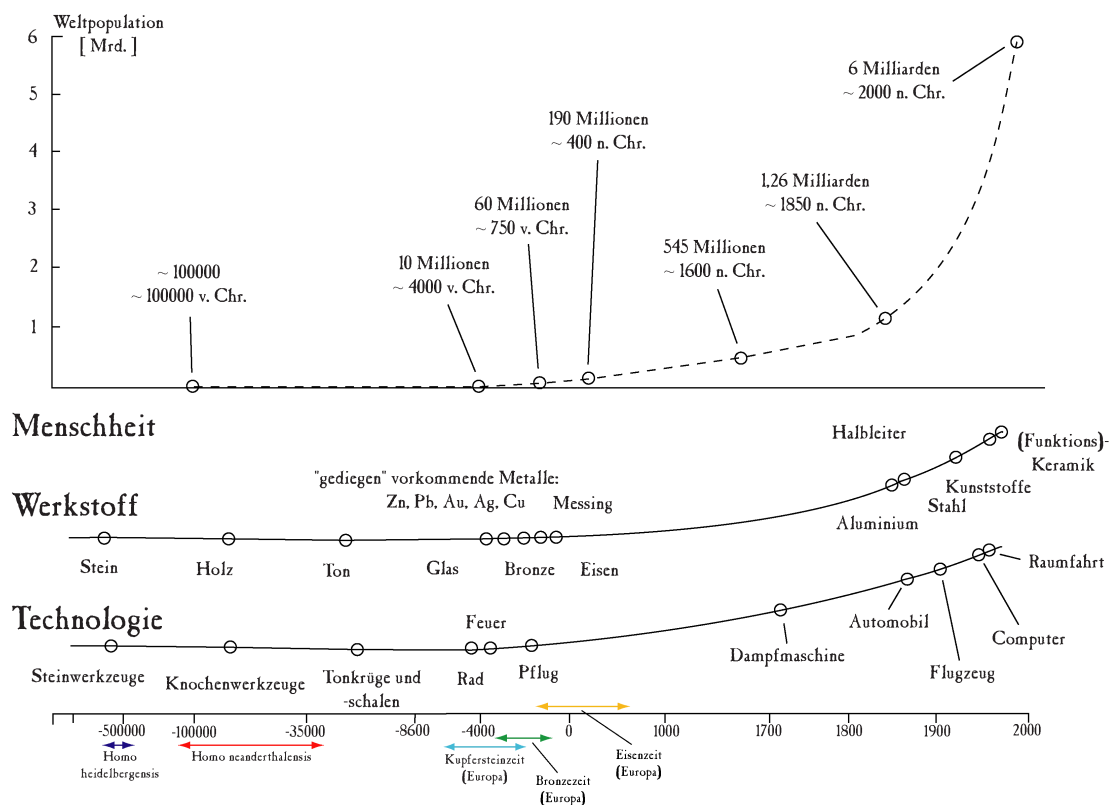


Abbildung 1.1: Graphische Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Gesamtbevölkerung. Parallel dazu sind wichtige Entdeckungen, die zu neuen Werkstoffen führten, auf der gleichen Zeitskala eingeordnet. Oftmals mündete eine solche Entdeckung in der Benutzung des jeweiligen Werkstoffs als Werkzeug oder führte anderweitig zu einer neuen Technologie.

²In diesem archäologischen Modell wird die Vor- und Frühgeschichte – je nach Nutzung des dominierenden Materials – in drei unterschiedliche Zeitalter eingeteilt: Steinzeit, Bronzezeit und Eisenzeit. Diese werden nach heutigem Verständnis wiederum mehrfach untergliedert. Die Perioden sind zeitlich nicht genau fixiert, da diese teilweise erheblichen regionalen Schwankungen unterliegen; so wird der Beginn der Frühen Bronzezeit für Troja gegen 3000 v. Chr. angesetzt, in Mitteleuropa erst rund 700 Jahre später, in Afrika existiert diese Periode hingegen gar nicht.

Beim Vergleich der Populationsgröße der Weltbevölkerung mit den ungefähren Zeitpunkten der Entdeckung neuer Werkstoffe bzw. den daraus entwickelten Werkzeugen oder Technologien fällt auf, dass jeweils nach der Entdeckung eines neuen Werkstoffs – mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung – ein stärkeres Anwachsen der Weltbevölkerung zu beobachten ist (vgl. Abb. 1.1). Das größte Bevölkerungswachstum wurde durch die Industrialisierung und die in dieser Zeit gemachten technologischen Fortschritte³ ausgelöst. Auf die heutige Zeit bezogen müsste vom Siliciumzeitalter gesprochen werden, würde diese Reihe konsequenterweise fortgesetzt. Dieser Gedanke trägt der Entwicklung des Halbleiters und darauf aufbauend der Entwicklung des Computers sowie der Vernetzung der Informationen über das weltweite Datennetz Rechnung. Ingenieure und Material- bzw. Werkstoffwissenschaftler sind ständig an neuen Materialien interessiert oder versuchen, die vorhandenen auf die jeweiligen Anwendungsprofile hin zu optimieren. Die herkömmlichen Materialklassen (Metalle, Keramiken, Kunststoffe) sind mittlerweile gut bekannt und erforscht oder zumindest anhand von Kennwerten so weit charakterisiert, dass zuverlässige Bauteile aufgrund der erhobenen Daten erstellt werden können. Es ist inzwischen ein Trend festzustellen, weitestgehend verstandene Systeme dahin gehend zu verändern, dass einzelne Elemente bzw. Komponenten hinzugefügt oder ersetzt werden. Auf dieser Grundlage entstehen neue Systeme, in denen andere Eigenschaften zu erwarten sind. Dadurch, dass das „Elternsystem“ bereits gut bekannt ist, kann dann durch geeignete Wahl einer zusätzlichen Komponente bzw. mindestens eines Elementes versucht werden, eine bestimmte Materialeigenschaft gezielt zu beeinflussen. Eine weitere Möglichkeit, zu neuen Werkstoffen zu gelangen, ist die Hochdruck- und Hochtemperatursynthese, die die Option bietet, metastabile Phasen zu finden, die sich durch rasches Abkühlen kinetisch stabilisieren lassen. Diese beiden Prinzipien wurden in der vorliegenden Arbeit angewendet, um einen potentiellen Hartstoff – Spinell-Sialon – zu synthetisieren und anschließend umfassend zu charakterisieren.

Aus dem Blickwinkel eines Ingenieurs ist ein Material optimal, welches sich in allen seinen Materialeigenschaften verändern lässt – je nach gefordertem Anwendungsprofil. Ein solches Material existiert jedoch nicht. Vielmehr wird jeweils ein bestimmtes Material oder eine Materialklasse für eine bestimmte Anwendung verwendet. Das Material Sialon ist deshalb so interessant für die Forschung, weil seine variable Zusammensetzung eine Durchstimmbarkeit bestimmter intrinsischer Materialeigenschaften (Härte, elektronische Bandlücke, Oxidationsbeständigkeit, usw.) erwarten lässt.

³In diesem Zusammenhang ist besonders die Dampfmaschine zu nennen, die größere Manufakturen ermöglichte und somit einen Grundstein zur Industrialisierung legte, sowie die ersten öffentlichen Dampfeisenbahnen, die Reisen über längere Distanzen in relativ geringen Zeitspannen erlaubten.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Härte

2.1.1 Charakteristika zu Hartmaterialien

Allgemein ist Härte als der Widerstand eines (weicheeren) Stoffes gegen das Eindringen eines anderen (härteren) Stoffes definiert^[1]. Somit ist diese Größe anders als die Festigkeit kein Maß für die Verformbarkeit eines Stoffes, sondern eher ein Maß für z. B. sein Verschleißverhalten. Für besonders harte Materialien eröffnen sich Anwendungsgebiete wie z. B. Trennverfahren (Drehen, Fräsen, Bohren, ...), bei denen Verschleißfestigkeit gefragt ist. Optimalerweise sollte der hierfür verwendete Stoff auch Korrosionsbeständigkeit bei hohen Temperaturen aufweisen und möglichst chemisch inert sein. In der Regel zeichnen sich Hartmaterialien durch folgende charakteristische Eigenschaften aus^[2]:

- hoher Härtewert
- hoher Schmelzpunkt
- hoher Elastizitätsmodul
- chemische Beständigkeit
- hohe Verschleißfestigkeit
- geringer thermischer Expansionskoeffizient

Manche Hartmaterialien weisen zusätzlich andere nützliche Eigenschaften auf, die eine Anwendung auch abseits von Gebieten, bei denen es primär um eine große Härte des Materials geht, sinnvoll machen können. Beispielsweise weist das härteste bekannte Material Diamant eine exzellente Wärmeleitfähigkeit auf – daher werden beispielsweise Diamantschichten auf Halbleitern zu Kühlungs Zwecken abgeschieden.

Es wird zwischen natürlich vorkommenden und synthetisch hergestellten Hartstoffen sowie zwischen intermetallischen Phasen und Keramiken unterschieden. Die große Härte und die anderen zuvor genannten Eigenschaften sind auf die hohe Bindungsstärke der jeweiligen Bindungen zurückzuführen, die entweder durch einen hohen kovalenten Bindungsanteil oder durch einen eher metallischen Charakter geprägt sind. Dies in Betracht ziehend ist eine Klassifizierung nach dominierender Bindungsart möglich, nämlich in metallische und nicht-metallische Hartstoffe.

2.1.2 Metallische Hartstoffe

Strukturell gesehen sind die metallischen Hartstoffe als geordnete Einlagerungsmischkristalle zu bezeichnen^[3]. Der Begriff Einlagerungsmischkristall – auch interstitielle Verbindung oder Einlagerungsverbindung – bezeichnet einen Kristall, in dem gelöste Fremdatome statistisch auf Zwischengitterplätzen des Matrix- oder Wirtsgitters verteilt sind. Üblicherweise findet dies zwischen einem Metall (Matrix) und einem Nichtmetall (Einlagerungsatom) statt. Durch die Einlagerung der kleineren Fremdatome in das Gitter des Metalls kommt es zu einer sehr hohen Packungsdichte, wobei das Matrixgitter seine ursprüngliche Struktur beibehält. Im Gegensatz dazu ändert sich bei einer geordneten Einlagerungsverbindung die Gitterstruktur bei zunehmendem Fremdatomanteil. Es ist dann die Rede von einer intermetallischen Phase oder Verbindung¹, wenn es sich bei den Konstituenten ausschließlich um Metalle handelt. Verbinden sich hingegen Metalle mit Nichtmetallen, so wird dies als intermediäre Phase bezeichnet.

Die intermetallischen Phasen zeichnen sich durch extrem hohe Schmelzpunkte aus, die weit über denen ihrer konstituierenden Elemente liegen können (vgl. Tab. 2.1)^[4]. Da die Metallgitter des Wirtsmetalls bei der Einlagerung erhalten werden, bleiben mit Einschränkungen auch einige der typischen Metalleigenschaften – z. B. metallischer Glanz oder hohe elektrische Leitfähigkeit – bestehen. Plastisches Verformungsverhalten, eine charakteristische Fähigkeit von Metallen, weisen intermetallische Phasen nur in geringem Umfang auf.

Die außergewöhnlichen physikalischen und mechanischen Eigenschaften dieser Stoffgruppe beruhen somit auf den besonderen Bindungsverhältnissen zwischen den Atomen. Diese sind überwiegend metallisch, haben aber zusätzlich einen mehr oder weniger stark ausgeprägten

¹Der Definition nach ist hier eine Unterscheidung zu treffen: Eine intermetallische Verbindung ist eine stöchiometrisch scharf zusammengesetzte Substanz (z. B. NiTi oder Nb₃Sn). Der Begriff intermetallische Phase ist etwas weitläufiger, da er auch eine Phasenbreite, also einen Löslichkeitsbereich, zulässt. Daher ist die Bezeichnung intermetallische Phase als Oberbegriff bei chemisch homogenen Substanzen immer zutreffend, der Unterbegriff Verbindung wird nur für stöchiometrisch scharfe Phasen verwendet.

Anteil ionischer oder kovalenter Bindungen. Die stark gerichtete Wechselwirkung ist verantwortlich für die hohen Schmelzpunkte und die große Härte der intermetallischen Phasen. Zur Ausbildung solcher Phasen müssen sich die Atomradien der beteiligten Elemente hinreichend unterscheiden; es muss für das Radienverhältnis Atomradius Nichtmetall (r_{NM}) : Atomradius Metall (r_M) gelten:

$$0,43 < \frac{r_{NM}}{r_M} < 0,59 \quad (2.1)$$

Dieses Kriterium wird mit einigen Ausnahmen fast ausschließlich von den Carbiden und Nitriden der IV. (Titan, Zirkonium und Hafnium), V. (Vanadium, Niob und Tantal) und VI. (Chrom, Molybdän und Wolfram) Nebengruppe erfüllt. Somit sind die Carbide und Nitride der oben genannten Übergangsmetalle wie auch die Carbide der Actinoide Thorium und Uran der Gruppe der metallischen Hartstoffe zuzurechnen. Außerdem gehören einige Metallboride sowie -silicide (TiB_2 , MoSi_2 , etc.) zu dieser Hartstoffklasse. Andere metallische Hartstoffe sind die Hartstoff-Mischkristallsysteme, etwa Titancarbid–Wolframcarbid (TiC-WC), Titancarbid–Tantalcarbid–Wolframcarbid (TiC-TaC-WC) und Titancarbid–Titanitrid (TiC-TiN), deren Bestandteile auch Verbreitung in der technischen Anwendung gefunden haben (vgl. Tab. 2.1). Weitere metallische Hartstoffe sind die als Doppel- bzw. Komplexcarbide bezeichneten Stoffe $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ und $\text{Ni}_3\text{W}_3\text{C}$ sowie die „klassischen“ intermetallischen Phasen wie z. B. W-Co , W-Os , W-Re , W-Ir und Mo-Be .

Tabelle 2.1: Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen einiger metallischer Hartstoffe sowie die Schmelztemperaturen der konstituierenden Metalle und die Mikrohärtigkeit des Hartstoffs (die angegebenen Härtewerte dienen der Vergleichbarkeit: Sie sind stark herstellungsabhängig und somit lediglich als Richtwert anzunehmen. Zum Vergleich: Für reine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keramik wird ein Vickershärtewert (HV) von 2100 angegeben).

metall. Hartstoff	T_S (°C)	T_S Metall (°C)	Mikrohärtigkeit
TiC	3140	1668	3200 HV
TaC	3880	3017	1790 HV
TiN	2950	1668	2450 HV
WC	2870	3422	2600 HV

Werkstoffe auf Basis metallischer Hartstoffe

Bei reinen – hier metallischen – Hartstoffen wie z. B. Wolframcarbid kann die hohe Härte zu Schwierigkeiten bei der Verarbeitung führen. Je nach den Anforderungen an das Werkstück muss dieses dann sehr präzise vorgefertigt werden, damit es zu möglichst wenigen Bearbeitungsschritten kommt. Soll das Werkstück eine gewisse (beispielsweise Pass-)Genauigkeit aufweisen, so muss es im letzten Verarbeitungsschritt noch auf dieses Maß gebracht werden. Dies ist nicht nur zeitintensiv, sondern stellt eine zusätzliche Herausforderung dar, da ein solches Werkstück zwar sehr hart, jedoch auch sehr spröde ist. Soll ein Werkstück besser bearbeitbar sein und/oder eine gewisse Duktilität aufweisen, wird der metallische Hartstoff mit einem Bindemetall vereint. Dieser Verbundwerkstoff wird zu den Hartmetallen^[5] gezählt. Für das oben genannte Wolframcarbid ist Cobalt ein übliches Bindemetall, welches dann zu etwa 6–10% zugemischt wird. Die Bindemetalle, die im Regelfall der Eisengruppe – Eisen, Cobalt oder Nickel – entstammen, haben die Fähigkeit, die Partikel des Hartstoffs zu benetzen. Somit kann dieses Gemisch bei einer erheblich niedrigeren Temperatur als dem Schmelzpunkt des Hartstoffs gesintert werden, wobei das Bindemetall sich verflüssigt, sich ähnlich wie bei einer Hartlötung mit den Körnern des Hartstoffs verbindet und dadurch den Formkörper verdichtet. Im üblichen Sprachgebrauch werden mit dem Begriff Hartmetall eben diese Sinterhartmetalle auf Carbidbasis bezeichnet.

2.1.3 Nichtmetallische Hartstoffe

Der wesentliche Unterschied zwischen nichtmetallischen und metallischen Hartstoffen ist neben der dominierenden Bindungsart die elektrische Leitfähigkeit: Während die meisten metallischen Hartstoffe eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen, sind die nichtmetallischen Hartstoffe Isolatoren oder Halbleiter. Weiterhin ist im Gegensatz zu den metallischen Hartstoffen die Bindungsart stark kovalent ausgeprägt. Eine Ausnahme hiervon ist $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, dessen große Härte aus den stark ionischen Bindungen resultiert.

Die keramischen Werkstoffe, welche hauptsächlich rein mechanische Funktionen erfüllen sollen, werden unter dem Begriff Strukturkeramik² zusammengefasst. In der Härte sowie den anderen Eigenschaften, die einen Hartstoff ausmachen, stehen sie den metallischen Werkstoffen in nichts nach, wohingegen die Dichte meist verhältnismäßig gering ist. Diese Eigenschaft ist wegen des geringeren Gewichts bei gleicher Dimension besonders für schnell bewegte Werkstücke von Vorteil.

²Die vier wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 und ZrO_2 .

Zu den nichtmetallischen Hartstoffen zählen die Carbide, Nitride und Oxide (teilweise auch Oxidnitride, siehe^[6,7]) verschiedener Hauptgruppenelemente wie Beryllium, Bor, Magnesium, Aluminium und Silicium sowie Zirkonium und Hafnium als Nebengruppenelemente. Elementarvorkommende Modifikationen von Bor und Kohlenstoff werden ebenso dieser Gruppe zugeschlagen. Manche dieser Hartstoffe, wie z. B. Diamant, α - Al_2O_3 (Korund, Saphir, Rubin) und Moissanit, kommen sowohl als natürliche Mineralien als auch synthetisch vor. Einige technisch relevante nichtmetallische Hartstoffe sind folgender Aufzählung zu entnehmen:

- Berylliumkarbid (Be_2C)
- Berylliumoxid (BeO)
- Borkarbid (B_4C)
- kubisches Bornitrid (BN , Borazon[™], „anorganischer Diamant“)
- natürlicher und synthetischer Diamant (C)
- Magnesiumoxid (MgO)
- Aluminiumnitrid (AlN)
- Aluminiumoxid (Al_2O_3 , Korund, auch Saphir und Rubin)
- Siliciumkarbid (SiC , Moissanit)
- Siliciumnitrid (Si_3N_4)
- Zirkoniumoxid (ZrO_2)

Weil Härte keine physikalisch definierte Größe ist, kann sie nicht wie viele andere physikalisch beschreibbare Größen z. B. durch einen mathematischen Zusammenhang (Formel) beschrieben werden. Aus diesem Grund existieren kaum Lehrbücher zu diesem Thema, die alle Aspekte umfassen, welche die Härte eines Materials ausmachen³. Deshalb wird im folgenden Teil der vorliegenden Arbeit eine allgemeine Zusammenfassung der Begriffe und Eigenschaften gegeben, welche die Härte beeinflussen können.

³Viele der im Folgenden beschriebenen Konzepte und Ideen entstammen der Dissertation von Marcus Schwarz, die in diesem Zusammenhang am ehesten eine umfassenden Zusammenfassung des Begriffs Härte darstellt.

2.1.4 Härte - eine physikalisch eindeutige Größe?

Teilaspekte der Härte können über mechanische Kenngrößen wie Poissonzahl, Schub- oder Kompressionsmodul diskutiert werden. Während diese Begriffe, die das Verformungsverhalten beschreiben, zwar physikalisch definiert und erprobt sind, ist ihre Bedeutung außerhalb ihres fachlichen Kontexts nicht gegeben. Im Gegensatz dazu ist der Begriff Härte allgemein geläufig, jedoch ist hier eine wissenschaftliche Begriffsdefinition nicht ohne weiteres zu leisten. Die generell gehaltene Definition „Allgemein ist Härte als der Widerstand eines (weicheren) Stoffes gegen das Eindringen eines anderen (härteren) Stoffes [...]“ aus Abschnitt 2.1.1 (Seite 4) lässt sich aber zumindest wie folgt erweitern:

„Härte ist der Widerstand eines Stoffes gegen externe mechanische Einflüsse, die darauf abzielen, die Oberfläche eines gegebenen Stoffes durch Ritzen, Schleifen, Eindringen oder eine andere Art und Weise permanent zu beeinflussen.“⁴

Danach wäre Härte hauptsächlich das Zusammenspiel der elastischen und plastischen Eigenschaften des zu prüfenden Körpers und des Prüfkörpers mit dessen geometrischer Beschaffenheit und dem angewandten Prüfverfahren, das sich in Widerstandsfähigkeit der geprüften Oberfläche äußert. Härte ist jedoch - wie sich im Weiteren zeigen wird - keine Oberflächeneigenschaft, sondern fast ausschließlich ein Produkt der Volumeneigenschaften. Daher sind diejenigen Parameter gesucht, die auf atomarer Ebene die von Szymansky beschriebene Widerstandsfähigkeit der Oberfläche gegen externe Einflüsse fördern. Die atomaren Parameter, die reversible (elastische) als auch irreversible (plastische) Deformationen so gering wie möglich halten, sind:

- die Bindungslänge (Gleichgewichtsabstand benachbarter Atome)
- die „Bindungsstärke“ (Betrag der Bindungsenergie)
- die „Biegsamkeit“ der Bindung (Winkelabhängigkeit der Bindungsenergie)
- die mittlere Koordinationszahl (Anzahl nächster Nachbaratome)
- die Anzahl freier Atomkoordinaten

Die Bindungslänge ist zum einen abhängig von den Atomradien der beteiligten Elemente (je größer diese sind, desto länger wird die resultierende Bindung), zum anderen wird sie von der

⁴Frei übersetzt nach [8], Originalzitat: „Hardness is the resistance offered by a given material to external mechanical action looking to scratch, abrade, indent or in any other way permanently affect its surface.“.

Anzahl der an der Bindung beteiligten Elektronen bestimmt. Die jeweiligen Tendenzen gehen aus den nachfolgenden Tabellen (2.2 und 2.3) hervor.

Die generelle Tendenz der Atomradien im Periodensystem der Elemente verläuft derart, dass sie innerhalb einer Gruppe mit steigender Ordnungszahl zunehmen (vgl. Tab. 2.2) und sich innerhalb einer Periode von links nach rechts verringern^[9]. Die systematische Erhöhung des Atomradius innerhalb einer Gruppe bewirkt gleichsam eine Erhöhung des Gleichgewichtsabstands r_0 ⁵, was seinerseits zu einer Verringerung der „Bindungsstärke“ (hier: Dissoziationsenthalpie) führt.

Tabelle 2.2: Mittlere Bindungslängen und Dissoziationsenthalpien einiger Wasserstoffhalogenide aus^[9].

Bindungsart	H–F	H–Cl	H–Br	H–I
Bindungslänge	92 pm	128 pm	141 pm	160 pm
Dissoziationsenthalpie	565 kJ·mol ^{−1}	431 kJ·mol ^{−1}	366 kJ·mol ^{−1}	299 kJ·mol ^{−1}

Je mehr Elektronen bzw. Elektronenpaare an einer Bindung beteiligt sind, desto höher ist die Elektronendichte zwischen den Atomen. Beim Vergleich der Einfach- und Doppelbindungen von homonuklearem Stickstoff bzw. Kohlenstoff-Stickstoffbindungen (vgl. Tab. 2.3) wird dies deutlich. Während die abstoßenden Kräfte für ein gegebenes Atompaar gleich bleiben, erhöhen sich die gegenseitigen Anziehungskräfte der Atome, wenn mehrere Elektronen(-paare) beteiligt sind. In der Folge verringert sich der Gleichgewichtsabstand r_0 . In Tabelle 2.3 spiegelt sich dies durch kürzere Bindungslängen sowohl für den homonuklearen Fall als auch für den heteronuklearen Fall wider. Da der Atomradius von Kohlenstoff größer ist als der von Stickstoff, sind die resultierenden Bindungen länger und dadurch schwächer als die des Stickstoffhomologs.

Tabelle 2.3: Mittlere Bindungslängen und Dissoziationsenthalpien ($\Delta_0 H$) homonuklearer Stickstoffbindungen sowie heteronuklearer Kohlenstoff-Stickstoffbindungen aus^[9].

Art	N–N	N=N	N≡N	C–N	C=N
Länge	146 pm	125 pm	110 pm	147 pm	130 pm
$\Delta_0 H$	163 kJ·mol ^{−1}	409 kJ·mol ^{−1}	945 kJ·mol ^{−1}	305 kJ·mol ^{−1}	613 kJ·mol ^{−1}

⁵Voraussetzung: Ein Bindungspartner bleibt gleich (hier: Wasserstoff), die anderen entstammen der gleichen Gruppe.

Die Tabellen 2.2 und 2.3 zeigen, dass die beiden Parameter Bindungslänge und „Bindungsstärke“ stark korrelieren und somit nur schwer unabhängig voneinander betrachtet werden können. Die grundsätzliche Tendenz ist hier: Eine kürzere Bindungslänge bewirkt eine höhere Energie, die notwendig ist, um diese wieder aufzulösen. Mit „Bindungsstärke“ wird in diesem Zusammenhang der Betrag der Bindungsenergie verstanden. Die Bindungsenergie (genauer: Bindungsenthalpie) ist definitionsgemäß^[10] das arithmetische Mittel der Summe der ersten, zweiten, dritten ... bis n -ten Dissoziationsenergie eines Moleküls AB_n . Genau diese Energie muss dem System wieder zugeführt werden, um die Bindungsenergie zu überwinden bzw. die Bindung zu zerstören. Dies kann auf unterschiedliche Arten stattfinden: durch thermische Energie, durch Partikelkollision (also auch Photonen) oder durch externe mechanische Kräfte.

Die Winkelabhängigkeit der Bindungsenergie beschreibt die Steifigkeit von Bindungen, somit kann sie zur Beschreibung der intrinsischen Härte eines Materials herangezogen werden. Sie steht in direkter Abhängigkeit zu ihrer Deformationskraftkonstante⁶. Die radiale Kraftkonstante kann für verschiedene Bindungsarten (metallisch, ionisch, kovalent) betragsmäßig ähnlich groß ausfallen - sie ist also relativ unabhängig von der elektronischen Beschaffenheit der jeweiligen Bindung. Stattdessen sind Bindungslänge und Bindungsstärke ausschlaggebend für die Kraftkonstante: Je kleiner die Bindungslänge und je größer die Bindungsstärke ist, desto größer ist der Betrag der Kraftkonstante. So schlägt sich die geringe Größe bei vergleichsweise hohen Valenz- bzw. Ionenladungen der zweiten (B, C, N, O) und dritten Periode (Al, Si, P) – mit Ausnahme der Alkali- und Erdalkalielemente sowie der Edelgase – in einer großen Deformationskraftkonstante dieser Stoffe nieder. Neben der Deformationskraftkonstante dienen Elastizitäts- und Kompressionsmodul als makroskopische Größen zur Beschreibung der Bindungssteifigkeit. Auch sie stehen in einem Verhältnis proportionaler Abhängigkeit zur radialen Kraftkonstante, darüber hinaus hängt deren Betrag aber von der Umsetzung der auftretenden Kräfte in Dehnung bzw. Stauchung oder einer Verbiegung des Bindungswinkels ϕ ab.

Die Koordinationszahl entspricht der Anzahl nächster Nachbarn einer Struktureinheit in einem Kristall. Da in vielen Festkörpern gleiche Atomspezies mit unterschiedlicher Koordinationszahl (N) vorliegen, ist es sinnvoll, sich bei einem Vergleich auf die mittlere Koordinationszahl (\bar{N}) zu beziehen. Aus der Kombination der vorher genannten Prinzipien ergibt sich, dass eine höhere mittlere Koordinationszahl mit einer höheren Anzahl möglicher Bindungen einhergeht, was wiederum in einer höheren „Gesamtbindungsstärke“ resultiert. Dabei tritt ein scheinbarer Widerspruch auf: Wenn nämlich die Koordinationszahl steigt, so verlängern sich in der Regel die Bindungen im Vergleich zum Zustand bei geringerer Koordinationszahl – diese Bindungen

⁶Die zweite Ableitung oder Krümmung des interatomaren Potentials.

werden also schwächer. Trotzdem werden die längeren Bindungen durch die zunehmende Anzahl an beteiligten Bindungen überkompensiert. Diese Tatsache ist an einem starken Anstieg des Kompressionsmoduls K_0 ablesbar. Diese Kenngröße aus der Festigkeitslehre eignet sich dazu, Härte näherungsweise physikalisch zu beschreiben, weil sie ein Maß für die makroskopische Steifigkeit darstellt. Allerdings sollten dabei gleichzeitig andere Kennwerte aus der Mechanik⁷ wie der Schermodul G und die kritische Schubspannung τ_{crit} herangezogen werden, denn als alleiniger Richtwert zur Abschätzung der Härte kann der Kompressionsmodul nur bedingt dienen. Dieser Sachverhalt wird deutlich, wenn die Werte für Kompressionsmodul und (Vickers-)Härte eines gegebenen Materials untereinander verglichen werden (vgl. Tab. 2.4). So ist z. B. der Kompressionsmodul von kubischem Bornitrid (c-BN) erheblich geringer als derjenige von Wolframcarbid, welches trotzdem eine niedrigere Härte besitzt. Im allgemeinen Vergleich lässt sich allerdings sagen, dass ein hoher Wert des Kompressionsmoduls eines Materials vermuten lässt, dass dieses ebenfalls einen hohen HärteWert aufweist.

Tabelle 2.4: Kompressionsmoduln und Härte einiger polykristalliner Materialien, aus^[11].

Material	Kompressionsmodul [GPa]	Härte [†] [GPa]	Referenz
B ₄ C	200	30 (30)	[12]
SiC	248	29 (29)	[12]
Al ₂ O ₃	252	20 (19)	[13]
SiO ₂ (Stishovit)	291	32 (33)	[13]
WC	421	30 (30)	[14]
kubisches BN	369	(32)	[12]
TiO ₂ (Cotunnit-Typ) [‡]	431	38	[11]
Sinterdiamant	444	(50)	[12]

[†] Die HärteWerte in Klammern entsprechen denjenigen der jeweils angegebenen Referenz. Die Unsicherheit in der Bestimmung der Härte beträgt weniger als 3 GPa.

[‡] Die Messungen an TiO₂ im Cotunnit-Strukturtyp wurden bei 157 ± 2 K durchgeführt.

Ein populäres Beispiel für einen „Härtegewinn“ durch die Erhöhung der Koordinationszahl stellt die Konvertierung von Graphit (mit $N = 3$) in Diamant (mit $N = 4$) dar. Dieser „Härtegewinn“ stellt die Quintessenz der Hochdruck-Hochtemperatursynthese dar, in der versucht wird, das

⁷In Abschnitt 2.2 wird kurz auf die Grundbegriffe der Festigkeitslehre eingegangen.

Prinzip von Le Chatelier (auch *Prinzip des kleinsten Zwangs*) zur Transformation eines Stoffes in eine dichtere Phase anzuwenden. Das Prinzip von Le Chatelier ist nicht auf eine bestimmte Eigenschaft begrenzt und würde ausformuliert etwa lauten:

„Ein System, das sich im chemischen Gleichgewicht befindet, versucht auf eine Änderung der äußeren Bedingungen so zu reagieren, dass sich ein neues Gleichgewicht ausbildet, welches diesen äußeren Bedingungen ausweicht.“

In diesem Zusammenhang sind mit Änderungen der äußeren Bedingungen Änderungen der Temperatur, des Drucks oder der Stoffkonzentration eines an der Reaktion beteiligten Stoffes gemeint. Eine Änderung (Erhöhung) des Drucks bewirkt nach diesem Prinzip, dass ein System darauf mit einer Verminderung des Volumens reagiert – sofern die Möglichkeit dazu besteht. Diese Verdichtung eines Materials ist üblicherweise bei der Umwandlung einer Niederdruck- in ihre entsprechende Hochdruckphase zu beobachten.

Der Begriff freie Atomkoordinaten entstammt der Kristallographie und bezeichnet diejenigen Atomkoordinaten, die aus Symmetriegründen nicht fixiert sind. So haben beispielsweise die Wyckoff-Lagen 4e (0,0,z), 4f ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$) und 6h (x,y, $\frac{1}{4}$) der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/m$ eine bzw. zwei freie Koordinaten. Geometrische Überlegungen führen zu dem Schluss, dass eine Struktur umso besser komprimierbar ist, je mehr freie Atomkoordinaten sie aufweist. Im Umkehrschluss bedeutet es, dass ein Stoff umso härter sein wird, je weniger freie Atomkoordinaten er besitzt. Das steht scheinbar im Widerspruch zum Prinzip des kleinsten Zwangs. Denn danach sollte ein gegebenes Material einem äußeren Druck eher durch Umwandlung in eine dichtere Kristallstruktur nachgeben können, je mehr geometrische Gelegenheiten dazu gegeben sind – wenn das Material also eine hohe Anzahl an freien Atomkoordinaten aufweist. Jedoch ist gerade die geometrische Fixierung (wenige oder gar keine freien Atomkoordinaten) dafür verantwortlich, dass dem externen Druck nur durch eine Phasentransformation entgegengewirkt werden kann.

2.1.5 Härteprüfverfahren

Im Laufe der Geschichte wurden einige Verfahren zur Härteprüfung entwickelt (vgl. Tab. 2.5), von denen das älteste, welches heute noch angewendet wird, das Verfahren zur Bestimmung der Mohshärte ist. Die Härteskala nach Mohs (H_M) wurde vom Geologen Friedrich Mohs entwickelt und beruht auf der Ritzbarkeit von zehn willkürlich gewählten Mineralen (in aufsteigender Härte; von H_M 1–10: Talk, Gips, Kalkspat, Flussspat, Apatit, Feldspat, Quarz, Topas, Korund, Diamant). Ein vergleichsweise hoher H_M -Wert eines Materials bedeutet in dieser Skala, dass es Materialien mit niedrigerem Härtewert zu ritzen vermag. Diese Härteskala wird nach wie vor in der Geologie und der Mineralogie angewendet, stellt sich jedoch als ungeeignet heraus, wenn es z. B. um die Auslegung von Bauteilen geht. Daher wurden speziell für Metalle andere Prüfverfahren entwickelt. Diese Härteprüfverfahren haben allesamt gemein, dass die Eindringhärte gemessen wird.

Tabelle 2.5: Historische Auflistung belegter Härteprüfverfahren mit dem jeweiligen Entdecker sowie kurzer Beschreibung des Verfahrens von^[15].

Zeit	Beschreibung
1640	Barba: beurteilt die Härte von Edelsteinen mit einer Feile
1722	Reaumur: bestimmt die Härte von Stahl durch Ritzen mit verschiedenen Mineralien und entwickelt ein Eindruckverfahren mit zwei kreuzweise aufeinander gepressten Dreieckprismen aus demselben Material
1801	Haüy: System der Ritzhärte mit 4 Härtestufen
1820	Mohs stellt eine Ritzhärteskala mit 10 Härtestufen auf
1874	Uchatius: beurteilt die Härte von Bronzen mit einem aus 25 cm Höhe herabfallenden Meißel (dynamisches Härtemessverfahren)
1900	Brinell: entwickelt den nach ihm benannten Kugeldruckversuch
ca. 1905	Martens: entwickelt das Indentation-Prinzip der gleichzeitigen Messung von Prüfkraft und Eindringtiefe
1907	Shore: Rücksprungverfahren für Stähle
1920	Rockwell: Härtemessverfahren mit Vorkraft und Tiefenmessung
1925	Smith und Sandland entwickeln das Vickers-Härtemessverfahren

Unter genau festgelegten Bedingungen werden dabei genormte Prüfkörper auf das zu testende Werkstück gedrückt und anschließend entweder die Eindringtiefe (Brinell, Rockwell) oder die Dimensionen der verbleibenden Eindrücke (Vickers, Knoop) vermessen. In der Materialwissenschaft wird heutzutage die Vickershärte als Standardprüfverfahren für harte und homogen aufgebaute Werkstoffe angewendet. Allerdings sind die verschiedenen Verfahren näherungsweise ineinander umrechenbar (z. B. $HB \approx 0,95 HV$). Das Härteprüfverfahren nach Vickers wurde bereits 1925 durch Smith und Sandland^[16] entwickelt. Benannt ist das Verfahren jedoch nach dem ehemaligen bedeutenden britischen Maschinenbau- und Rüstungskonzern Vickers Limited. Die bis dahin gängige Brinell-Methode – vom schwedischen Ingenieur Johan August Brinell entwickelt und im Jahre 1900 anlässlich der Pariser Weltausstellung vorgestellt – hat den entscheidenden Nachteil, dass es bei härteren Materialien zu einer Verformung des Testkörpers, einer Hartmetallkugel, kommt. Somit kann mit diesem Verfahren nur bis zu einer (Brinell-)Härte von ca. 450 HB verlässlich geprüft werden.

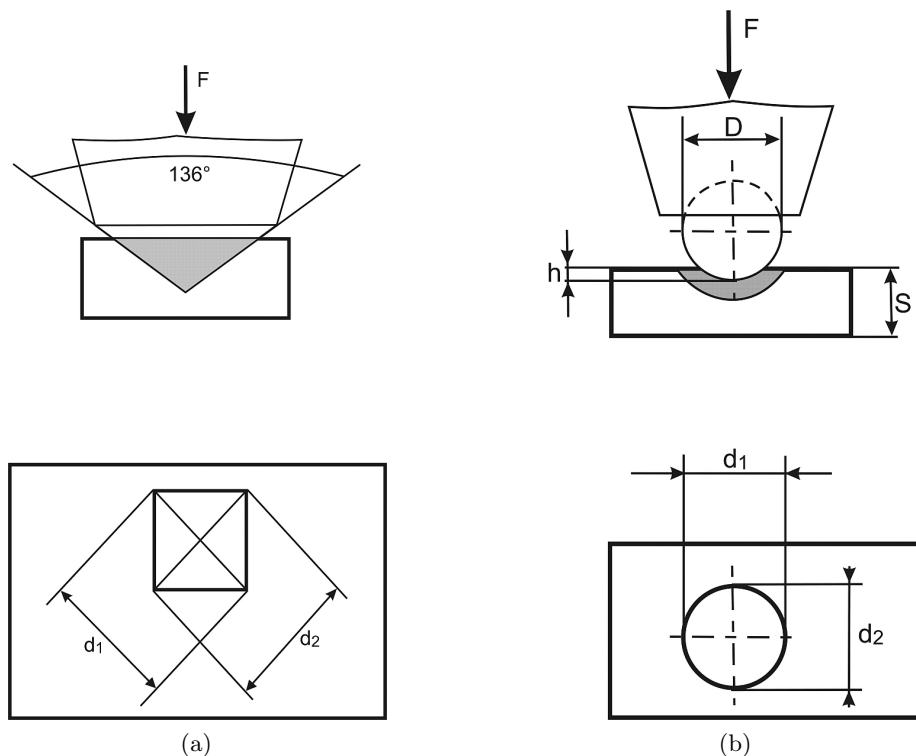


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Härteprüfverfahren nach Vickers (links) und Brinell (rechts). (a) Öffnungswinkel der Diamantpyramide (136°) sowie senkrechte Aufbringung der Last (F), darunter Ausmessung der beiden Diagonalen d_1 und d_2 des entstandenen Eindrucks. (b) Durchmesser der Hartmetallkugel (D) und Ausmessung der Durchmesser d_1 und d_2 des entstandenen Eindrucks.

Die Brinell-Methode findet heutzutage weiterhin Anwendung bei weichen bis mittelharten Metallen (DIN EN ISO 6506-1 bis DIN EN ISO 6501-4) sowie bei Materialien mit stark inhomogen ausgeprägten Gefügen. Seit 2006 wird allerdings anstatt einer Stahlkugel eine Kugel aus Sinterhartmetall verwendet. Unter Verwendung dieses Prüfkörpers kann dann bis maximal 650 HB verlässlich geprüft werden. Im Gegensatz zu Vickers- und Rockwellverfahren ist das Prüfergebnis des Brinell-Verfahrens an Werkstoffen mit Gefügebestandteilen unterschiedlicher Härte mit hoher Wahrscheinlichkeit genauer, da durch die relativ große Prüfkugeloberfläche mit Sicherheit viele Kristallite getroffen werden, sodass die mittlere Härte des Gesamtgefüges bestimmt wird.

Vickershärte

Bei der Härtemessung nach Vickers wird mit einer quadratischen Diamantpyramide ein senkrechter Eindruck in dem zu untersuchenden Material angefertigt (vgl. Abb. 2.1a). Dabei werden einige Anforderungen an die Materialoberfläche gestellt: Die Oberfläche muss glatt und eben sein (geschliffen und poliert), weiterhin muss sie frei von Fremdstoffen wie Schmiermitteln, Oxiden etc. sein. Um die hierzu gültigen Normen DIN EN ISO 6507 (Härteprüfung nach Vickers) und DIN ISO 4516 (Metallische und andere anorganische Überzüge – Mikrohärtprüfung nach Vickers und Knoop) einzuhalten, sind einige Vorgaben zu erfüllen, so muss z. B. die Dicke der Probe wenigstens das anderthalbfache der Eindruckdiagonalen d oder das zehnfache der Eindrucktiefe betragen. Weitere Vorgaben bzw. Empfehlungen betreffen die Zeit bis zum Erreichen der Prüfkraft; diese muss zur Bestimmung der Kleinlasthärte zwischen 2–8 s liegen und mehr als 10 s bei Mikrohärt (zur Definition der Härtebereiche siehe untenstehende Aufzählung) betragen. Das Aufbringen der Prüfkraft muss stoßfrei erfolgen, dazu muss die Annäherungsgeschwindigkeit des Eindringkörpers weniger als 0,2 mm/s betragen. Zur Einhaltung der Vorgaben muss die Haltezeit der Kraftaufbringung zwischen 10–15 s liegen. Der Abstand von der Mitte eines Prüfeindrucks zum Probenrand muss mindestens das Zweieinhalbfache, bei weichen Materialien das Dreifache der Diagonalenlänge betragen. Die Mittelpunkte zweier Eindrücke müssen mindestens um das dreifache, bei weichen Materialien das sechsfache der Diagonalenlänge auseinanderliegen. Differenzen zwischen den Diagonalenlängen, die 5% überschreiten, müssen im Prüfbericht angegeben werden. Durch die Messung der Eindruckdiagonalen d_1 und d_2 kann dann über die folgenden Formeln der (Vickers-)Härtewert und die Kontaktfläche des Eindrucks errechnet werden:

$$HV = 0,102 \cdot F \cdot \frac{2 \cdot \sin(\frac{136^\circ}{2})}{d^2} = 0,189 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (2.2)$$

$$A = \frac{d^2}{2 \cdot \sin(\frac{136^\circ}{2})} = \frac{d^2}{1,8544} \quad (2.3)$$

$$\text{mit } d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (2.4)$$

Je nach aufgebrachter Prüfkraft (F) werden verschiedene Bereiche unterschieden:

- Normallasthärte $\Rightarrow F > 49 \text{ N}$
- Kleinlasthärte $\Rightarrow 1,96 \text{ N} < F < 49 \text{ N}$
- Mikrolasthärte $\Rightarrow 0,098 \text{ N} < F < 1,96 \text{ N}$
- Nanolasthärte $\Rightarrow F < 0,098 \text{ N}$

Die normgerechte Angabe der Vickershärte nennt nach der Angabe für das Prüfverfahren immer auch die Prüfkraft F in Kilopond. Da diese Verfahren schon über einen langen Zeitraum benutzt werden (vgl. Tab. 2.5), sind umfangreiche Tabellenwerke mit Härtewerten vorhanden, die noch in der „alten“ Einheit der Kraft, dem Pond, angegeben sind⁸. Damit diese Härtemessungen die selben Resultate wie unter der Benutzung der heute üblichen Einheiten ergeben, werden sie entsprechend umgerechnet. Durch Umrechnung der Nicht-SI-Einheit Kilopond in Newton entstehen dann nicht-ganzzahlige Werte – wie in obenstehender Auflistung der Prüfbereiche (1 Kilopond [kp] \equiv 9,80665 Newton [N]). Aus dem gleichen Grund kommt in den Formeln zur Berechnung der Härte der Faktor 0,102 als Kehrwert der Standarderdbeschleunigung $g = 9,80665 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2}$ vor.

Der Abkürzung des Prüfverfahrens⁹ ist der eigentliche Härtewert vorangestellt, beispielsweise 1500 HV 30/15, also ein Vickershärtewert von 1500 bei einer Prüfkraft von 30 Kilopond. Der letzte Zahlenwert nennt die Einwirkdauer der Prüfkraft.

Knoophärte

Während sich die Vickershärteprüfung vor allem für duktile Materialien (Metalle) etabliert hat, stellt die Knoophärteprüfung¹⁰ die geeignetere Alternative dar, wenn die Härte spröder Materialien bestimmt werden soll. Sie stellt einen Spezialfall der Vickershärtemessung dar.

⁸In Deutschland ist der Pond als Einheit der Kraft seit 1. Januar 1978 nicht mehr zulässig.

⁹HV für Vickershärte, HB für Brinellhärte oder HR für Rockwellhärte.

¹⁰Benannt nach dem amerikanischen Physiker und Ingenieur Frederick Knoop.

Das Verfahren ist prinzipiell dasselbe wie bei der Vickershärteprüfung, es kommt lediglich ein anderer Prüfkörper (Indenter) zum Einsatz. Der Knoopindenter hat eine rhombische Form, seine Öffnungswinkel betragen an der langen $172,5^\circ$ und 130° an der kurzen Seite (vgl. Abb. 2.2).

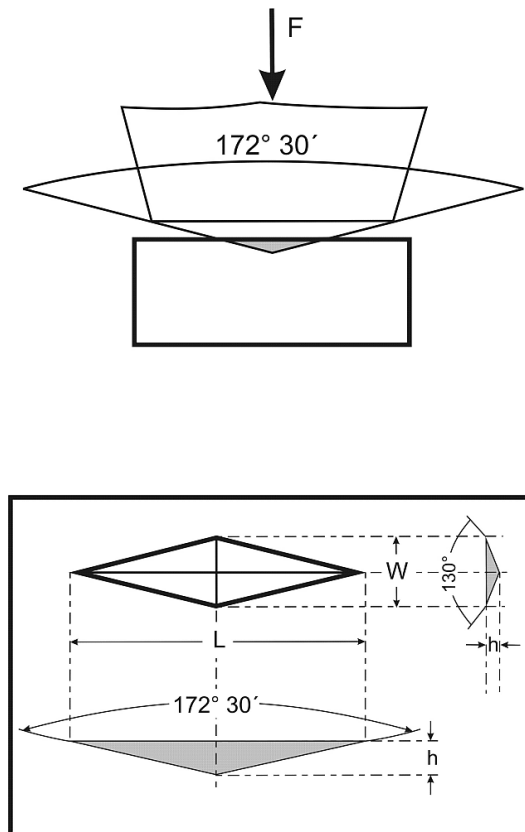


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Härteprüfverfahrens nach Knoop.

Da sich beide Verfahren nur im Indenter unterscheiden, stehen mit der selben Messapparatur durch bloßes Auswechseln des Indenters zwei Varianten der Härtemessung bereit.

Es gibt einen weiteren, nicht zu vernachlässigenden Vorteil der Härteprüfung mit einem Knoopindenter, auf den an späterer Stelle (vgl. Abschnitt 6.3 „Mechanische Eigenschaften“ ab Seite 156) noch genauer eingegangen wird. Der Härtewert nach Knoop ergibt sich durch das Ausmessen der längeren Diagonalen des Eindrucks (l_D) nach folgender Formel:

$$H_K = 1,451 \cdot \frac{F}{l_D^2} \quad (2.5)$$

Die hier genannten Härteprüfverfahren sind Standardverfahren, die z. B. in^[17] hinreichend genau beschrieben sind. Es existieren zahlreiche andere, zum Teil für bestimmte Werkstoffklassen entwickelte Härteprüfverfahren, wie etwa Shore, Janka, Buchholz etc. Diese sind jedoch für die vorliegende Arbeit nicht von Bedeutung und bleiben daher an dieser Stelle unberücksichtigt.

2.2 Mechanische Eigenschaften

Allgemein ist eine mechanische Spannung als Kraft pro Fläche definiert und hat damit die selbe physikalische Dimension wie der Druck.

$$\sigma = \frac{|\vec{F}|}{A} \quad (2.6)$$

Die vektorielle Größe $|\vec{F}|$ kann, bezogen auf einen Festkörper, auf den sie wirkt, in ihre senkrecht und waagrecht zur Oberfläche wirkenden Komponenten zerlegt werden. Je nach Art der Aufbringung der Kräfte erzeugen diese entweder eine Normal- (Zug- oder Druckbelastung) oder eine Tangentialspannung (Scherbelastung)^[18]. Die Normalspannung ist der Anteil, der senkrecht zur Oberfläche A wirkt.

$$\sigma_N = \frac{|\vec{F}_\perp|}{A} \quad (2.7)$$

Die Tangential- oder Schubspannung wird entsprechend durch die tangential auftretenden Kräfte verursacht.

$$\tau = \frac{|\vec{F}_\parallel|}{A} \quad (2.8)$$

An einem Körper der Länge l_0 bewirkt eine Zugbelastung eine relative Längenänderung bzw. Dehnung

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2.9)$$

und analog dazu bei Scherbelastung eine Scherung mit dem Winkel α quer zur Dicke d des Körpers – graphisch ist dieser Zusammenhang in Abb. 2.3 veranschaulicht.

$$\gamma = \frac{\Delta x}{d} = \tan \alpha \quad (2.10)$$

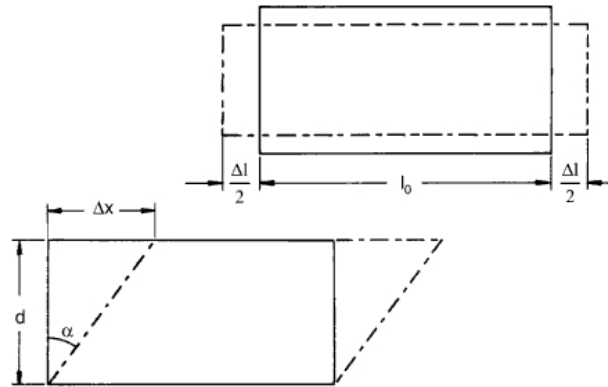


Abbildung 2.3: Veranschaulichung der Definition der Begriffe Dehnung oben (Gleichung 2.9) und Scherung unten (Gleichung 2.10). Quelle: ^[18]

Erfolgen die Verformungen proportional zu den Spannungen, so gilt für uniaxial wirkende Kräfte (z. B. bei einem Zugversuch):

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (2.11)$$

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (2.12)$$

Die Proportionalitätskonstanten dieser Gleichungen sind der Elastizitätsmodul E (auch Youngscher Modul oder Zugmodul) aus Gleichung 2.11 sowie der Schubmodul G (auch Scher- oder Torsionsmodul) aus Gleichung 2.12. Im Falle der einachsigen Druck- bzw. Zugspannung ist dieser Zusammenhang als Hookesches Gesetz bekannt. Es beschreibt elastisches Verhalten als einen streng linearen Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung, daher werden Materialien, die sich nach dem Hookeschen Gesetz verhalten, als linear-elastisch bezeichnet. Dies tritt für Metalle typischerweise nur bei geringen Dehnungen auf – danach verformen sie sich plastisch –, für spröde Materialien jedoch kann dieses Verhalten bis zum Bruch erhalten bleiben. Mehrdimensionale Spannungszustände können mit diesen skalaren Gleichungen nicht mehr hinreichend genau beschrieben werden, es muss das allgemeine Hookesche Gesetz verwendet werden (vgl. Abschnitt 8.1 im Anhang).

2.2.1 Elastizitätsmodul E , Schermodul G und Querkontraktionszahl ν

In einem elastischen, isotropen Werkstoff sinkt die Anzahl der unabhängigen Komponenten auf nur noch zwei, z. B. die Größen E und G . Diese sind dann über eine dritte Größe – in diesem Fall die Querkontraktionszahl (auch Poissonzahl) ν – miteinander verknüpft:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = 2G \cdot 2(1 + \nu) \quad (2.13)$$

Die dimensionslose Poissonzahl ist definiert als das Verhältnis zwischen relativer Dicken- und Längenänderung eines Materials, hervorgerufen durch eine äußere Kraft bzw. Spannung.

$$\nu = -\frac{\frac{\Delta d}{d}}{\frac{\Delta l}{l_0}} = -\frac{\epsilon_Q}{\epsilon_N} \quad (2.14)$$

Die Poissonzahl kann für isotrope Materialien im Allgemeinen Werte zwischen 0 und 0,5 annehmen. Der Grenzwert 0,5 entspricht dabei keiner Volumenänderung (Inkompressibilität). Dieser Grenzwert wird von Flüssigkeiten nahezu erreicht. Die typischen Werte für Festkörper hingegen sind $0,2 \leq \nu \leq 0,4$. Wird nicht nur linear-elastisches Materialverhalten zugelassen, so gibt es auch Festkörper wie z. B. Gummi, hyperelastische oder andere nicht linear-elastische Materialien, die eine Querkontraktionszahl nahe oder gleich 0,5 aufweisen. Bei linear-elastischen Materialien jedoch nimmt das Volumen unter Zugbelastung zu, während es bei Druckbelastung abnimmt. Poissonzahlen $> 0,5$ sind aus energetischen Gründen nicht möglich. Sie würden voraussetzen, dass das entsprechende Material unter Zugbelastung eine Volumenabnahme erleiden würde. Hingegen sind Materialien bekannt, die eine negative Poissonzahl aufweisen, also auf Zugbelastung mit Querdehnung anstatt mit Querkontraktion reagieren.

2.2.2 Kompressionsmodul K

Unter der Voraussetzung, dass sich ein Material linear-elastisch verhält und zudem isotrope mechanische Eigenschaften aufweist, kann der Kompressionsmodul K ^[19] aus den anderen mechanischen Kenngrößen E , G und ν berechnet werden, wenn zwei der elastischen Konstanten bekannt sind:

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} = \frac{GE}{3(3G - E)} = \frac{2G(1 + \nu)}{3(1 - 2\nu)} \quad (2.15)$$

Der Kompressionsmodul¹¹ ist seiner Definition nach eine intensive Zustandsgröße, die das Verhältnis von Spannungs- (bzw. Druck-) zu Volumenänderung eines Materials beschreibt, welches unter axialer Beanspruchung steht:

$$K = -V \cdot \frac{dp}{dV} = -\frac{dp}{\frac{dV}{V}} \quad \left(= \frac{1}{\kappa} \right) \quad (2.16)$$

Die Volumenänderung ergibt sich zu:

$$\frac{dV}{V} = \epsilon_N + 2\epsilon_Q = \epsilon_Q(1 - 2\nu) \quad (2.17)$$

2.2.3 Bruchzähigkeit K_{Ic}

Die Bruchzähigkeit – auch Risszähigkeit genannt – bezeichnet in der Bruchmechanik den Widerstand, den ein Material gegenüber dem Fortschreiten bzw. Wachsen eines Risses hat. Der Kennwert, der der Bruchzähigkeit zugeordnet ist, ist der kritische Spannungsintensitätsfaktor^[20], bei dem Werkstoffversagen durch Gewaltbruch eintritt:

$$K_{Ic} = \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \cdot f \quad [\text{MPa}\sqrt{\text{m}}] \quad (2.18)$$

Hier ist σ die Normalspannung aus Gleichung 2.7 und a die Hälfte der Risslänge. Ein zusätzlicher Proportionalitätsfaktor, der sogenannte Geometriefaktor f , trägt der Tatsache Rechnung, dass der Spannungsintensitätsfaktor streng genommen nur dann unabhängig von den Abmessungen der Probe ist, wenn diese unendliche Ausdehnung besäße. Er ist somit abhängig von der Probendicke; die Probe kann jedoch so dimensioniert werden, dass sein Einfluss so weit sinkt, dass er vernachlässigbar wird. Dann ergibt sich eine probenunabhängige Bruchzähigkeit von $K_{Ic} = \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a}$.

¹¹Der Kompressionsmodul wird im Deutschen häufig auch als Bulkmodul bezeichnet – abgeleitet vom englischen Begriff *bulk modulus*. Dies führt zu einer Inkonsistenz der Formelzeichen für diese Größe: Während nämlich die Abkürzung K bzw. K_0 für den Kompressionsmodul im Deutschen üblich ist, ist im angloamerikanischen Raum die Abkürzung B bzw. B_0 gängig.

2.3 Hochdruck- und Hochtemperatursynthese aus thermodynamischer Sicht

Die Thermodynamik beschreibt während chemischer und physikalischer Abläufe auftretende Energieveränderungen^[21,22]. Diese Betrachtung erlaubt eine Voraussage, ob es einem bestimmten Prozess möglich ist, freiwillig abzulaufen. So kann beispielsweise geprüft werden, ob eine bestimmte chemische Reaktion unter den gegebenen Reaktionsbedingungen – z. B. Druck und Temperatur – unter Freisetzung von Energie (exotherm) abläuft, oder ob der Ablauf Energie benötigt (endotherm). Die Energieänderung (zwischen Anfangs- und Endzustand einer chemischen Reaktion) wird in der Thermodynamik freie Reaktionsenthalpie ΔG genannt. Bei einem negativen Wert läuft die Reaktion spontan ab. Ist ihr Betrag positiv ($\Delta G > 0$), so läuft die entsprechende Reaktion nicht freiwillig ab – ist die Reaktion in umgekehrter Richtung möglich, so verläuft diese jedoch spontan. In Gleichung 2.19 wird deutlich, dass die Entscheidung über den Reaktionsverlauf durch zwei fundamentale Naturprinzipien bestimmt wird:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.19)$$

Einerseits strebt jedes System bzw. jede Reaktion einen Zustand minimaler Energie an. Bezogen auf eine chemische Reaktion bedeutet dies, dass das System Energie an die Umgebung abführt. Die Energieabgabe des Systems, durch die die innere Energie ΔU negativ wird, bedingt, dass die Reaktionsenthalpie ΔH einen negativen Wert annimmt.¹²

$$\Delta H = \Delta U - p\Delta V \quad (2.20)$$

Nach Gleichung 2.19 sinkt dadurch in gleichem Maße auch ΔG . Die Größe, die diesem Effekt entgegenwirken kann, ist der entropische Term $T\Delta S$. Aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik lässt sich ableiten, dass jedes System einen Zustand maximaler Unordnung anstrebt, da solche Prozesse bzw. Reaktionen spontan ablaufen. Die Zustandsgröße, die die

¹²Dies gilt nur unter Vernachlässigung der sogenannten Volumenarbeit, also des Terms $p\Delta V$. Bei den meisten Reaktionen, an denen keine Gase beteiligt sind, ist dies eine gerechtfertigte Annahme: Ändert sich das Volumen bei der Reaktion nicht, so wird dieser Term 0.

Unordnung eines Systems beschreibt, wird als Entropie S bezeichnet. Nimmt aufgrund des höheren Unordnungsgrades im Endzustand der Reaktion ΔS zu, so trägt dies aufgrund des negativen Vorzeichens des Terms ebenfalls zu einer Absenkung der freien Reaktionsenthalpie bei. Beide Terme auf der rechten Seite der Gleichung können sowohl positive wie auch negative Werte annehmen. Ob eine bestimmte Reaktion freiwillig abläuft, wird also durch die Vorzeichen der Enthalpie- und Entropieterme sowie die Temperatur bestimmt (vgl. Tab. 2.6).

Tabelle 2.6: Der Einfluss der Vorzeichen von Enthalpie (ΔH) und Entropie (ΔS) auf den freiwilligen Ablauf einer chemischen Reaktion.

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	
-	+	-	Reaktion läuft immer freiwillig ab
+	-	+	Reaktion läuft nicht freiwillig ab
-	-	- (T niedrig) + (T hoch)	Reaktion läuft bei niedrigen Temperaturen freiwillig ab, jedoch nicht bei hohen Temperaturen
+	+	+ (T niedrig) - (T hoch)	Reaktion läuft bei hohen Temperaturen freiwillig ab, jedoch nicht bei niedrigen Temperaturen

Ist der Enthalpieterm negativ und der Beitrag der Entropie positiv, so wird die resultierende freie Enthalpie in jedem Fall negativ sein, die Reaktion also freiwillig ablaufen. Im umgekehrten Fall hingegen – ΔH positiv und ΔS negativ – läuft die Reaktion nicht freiwillig ab, weil die freie Enthalpie durch diese Konstellation in jedem Fall einen positiven Wert annimmt. Sind die Vorzeichen beider Terme gleich, entscheidet die Temperatur über die Spontaneität des Reaktionsablaufs. Sind beide Terme mit negativem Vorzeichen behaftet, so wird ΔG nur bei geringen Temperaturen negativ und die Reaktion kann freiwillig ablaufen. Gegenteilig verhält es sich, wenn beide Terme positiv sind. Hier kann sich nur dann eine negative freie Enthalpie ergeben, wenn die Temperatur hoch genug ist, um den Term $T\Delta S$ betragsmäßig größer als den Enthalpieterm werden zu lassen.

Mit Bezug auf absolute Werte statt Differenzen¹³ resultiert die Gleichung für die freie Enthalpie G im Gegensatz zu ΔG , der freien Reaktionsenthalpie:

$$G = H - TS \quad (2.21)$$

Bei der Entscheidung darüber, ob eine chemische Reaktion freiwillig ablaufen kann, wird jedoch keine Aussage zur Geschwindigkeit der Reaktion, also zu ihrer Kinetik getroffen. Eine Reaktion nach den Regeln der Thermodynamik kann sich also über einen längeren Zeitraum erstrecken. Ein bekanntes Beispiel dafür ist die Umwandlung von Diamant zu Graphit. Bei Normalbedingungen¹⁴ hat Graphit im Gegensatz zu Diamant die niedrigere freie Enthalpie, daher sollte die Umwandlung von Diamant zu Graphit freiwillig ablaufen. Die spontane Umwandlung wird dennoch nicht beobachtet, weil Diamant sich – energetisch betrachtet – in einem lokalen Energieminimum befindet, aus dem er erst nach Überwinden einer Aktivierungsenergie in ein energetisch tieferliegendes, globales Energieminimum (hier: Graphit) überführt werden kann. Ein solcher Zustand, bei dem die freie Enthalpie einer Phase zwar geringer ist, als diejenige einer anderen Phase, es aber trotzdem zu keiner Phasenumwandlung kommt, wird als metastabil oder kinetisch stabil bezeichnet.

Die differentielle Form¹⁵ von Gleichung 2.19 kann graphisch veranschaulicht werden. Dabei wird deutlich, warum sowohl Druck als auch Temperatur beeinflusst werden müssen, wenn ein bestimmter Energiezustand erlangt werden soll.

$$dG = Vdp - SdT \quad (2.22)$$

Werden in einem Gedankenexperiment die Größen Druck bzw. Temperatur gegen die freie Enthalpie aufgetragen, so entspricht eine positive Steigung im obigen Diagramm einer Erhöhung des Drucks p . Die Änderung des Drucks dp bewirkt, bedingt durch die Zunahme des Produkts Vdp , eine Zunahme der freien Enthalpie G . Durch eine Änderung des Drucks lassen sich also

¹³ ΔG , ΔH und ΔS sowie die anderen Zustandsgrößen können jeweils als Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand verstanden werden, z. B. $\Delta S = S_{\text{Endzustand}} - S_{\text{Anfangszustand}}$.

¹⁴Da sich viele Größen in der Thermodynamik mit der Temperatur und dem Druck verändern, wurden die sogenannten Normalbedingungen definiert. Bei Normalbedingungen beträgt die Temperatur 0°C bzw. 273,15 K und der Druck liegt bei Atmosphärendruck (101,325 kPa).

¹⁵Annahme: geschlossenes System ohne Nicht-Volumenarbeit.

nur jene Zustände einstellen, die sich auf der Geraden $\frac{dG}{dp}$ befinden. Analog dazu resultiert eine Erhöhung der Temperatur dT in einer Zunahme des Produkts SdT . Wegen des negativen Vorzeichens des entropischen Terms sinkt also die freie Enthalpie – dies entspricht im Diagramm einer Geraden mit negativer Steigung $-\frac{dG}{dT}$:

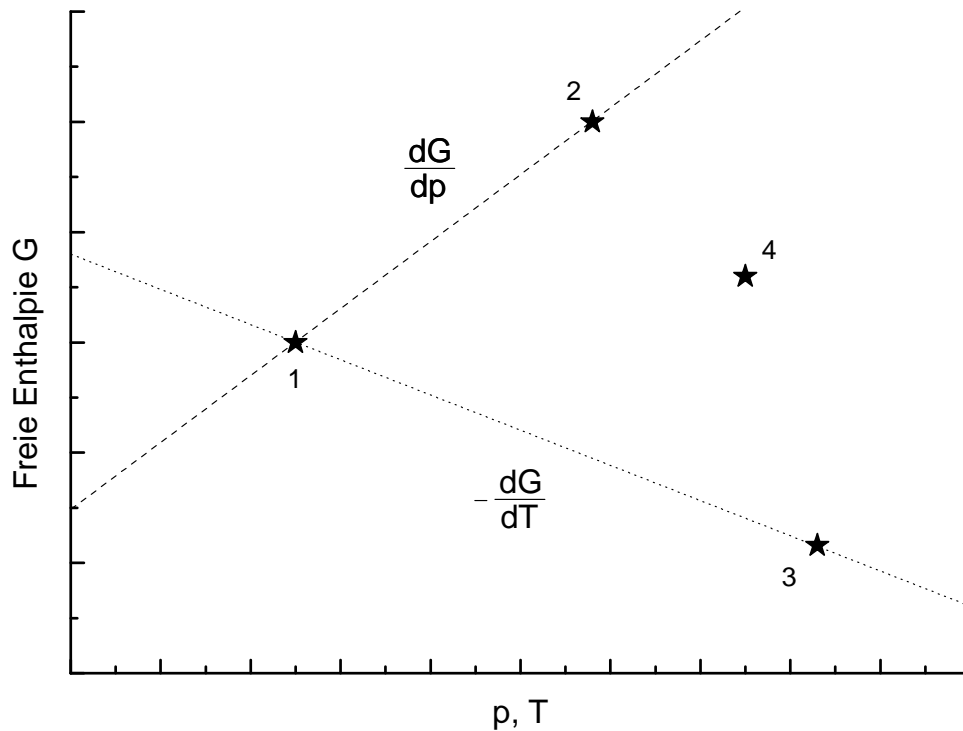


Abbildung 2.4: Schematische Zeichnung zur Verdeutlichung des Prinzips der gleichzeitigen Variation von Druck und Temperatur. Ausgehend von einem energetisch genau festgelegten Anfangszustand (1), ist es durch Variation nur eines Parameters nicht möglich, einen bestimmten realisierbaren Endzustand (4) zu erreichen. Die gestrichelte Linie repräsentiert hier eine Änderung des Drucks und die gepunktete eine Änderung der Temperatur. Durch die Variation eines Parameters können nur neue Zustände eingestellt werden, die sich auf einer der beiden Geraden befinden (2 und 3). Durch die gleichzeitige Veränderung von Druck und Temperatur hingegen werden prinzipiell alle energetischen Zustände erreichbar.

Temperatur- oder druckinduzierte Phasenübergänge können jeweils mit der Variation eines Parameters realisiert werden. Wenn sich jedoch ein bestimmter energetischer Zustand außerhalb dieser beiden Geraden befindet, so ist dieser Zustand nur durch die Variation beider Parameter erreichbar (vgl. Abb. 2.4). Bei der Umwandlung von Graphit zu Diamant – wie bei vielen anderen Hochdruckphasen – trifft genau dies zu. Ausschließlich durch Erhöhung der Temperatur kann die Umwandlung nicht erreicht werden. In diesem Fall kann aber durch die alleinige Erhöhung des Drucks die Umwandlung herbeigeführt werden (vgl. Abb. 2.5).

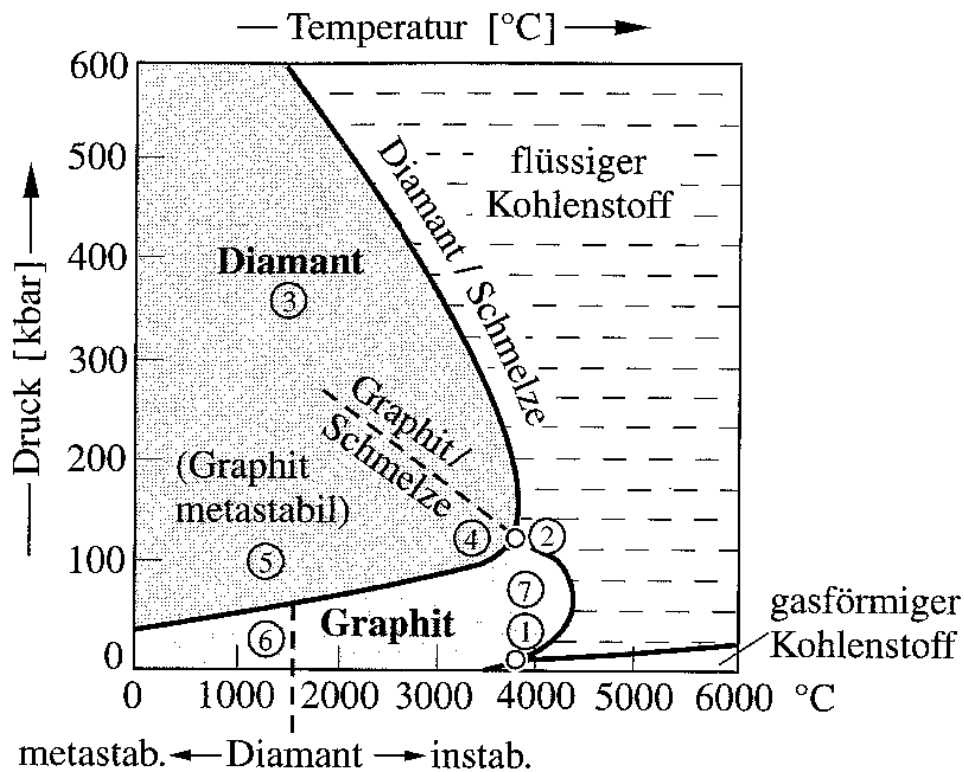


Abbildung 2.5: Zustandsdiagramm von Kohlenstoff aus^[10].

Der Bereich, in dem Diamant einphasig allein unter Variation des Drucks hergestellt werden kann, beginnt bei Drücken oberhalb von 40 GPa. Derart hohe Drücke sind wirtschaftlich nicht erreichbar. Am Phasendiagramm lässt sich ablesen, dass aber Diamant auch schon bei Drücken um 10 GPa synthetisiert werden kann, dann allerdings bei Temperaturen um 3500°C (entspricht Punkt 4 in Abb. 2.5). Durch den Einsatz von geeigneten Katalysatoren können Synthesedruck und -temperatur sogar noch weiter herabgesetzt werden. Mit dem Einsatz von z. B. Eisencarbonyl als Katalysator wird eine weitere Reduzierung der Synthesebedingungen erreicht; somit wird die Synthese bei einem Druck von ca. 6 GPa und einer Temperatur von 1500°C ermöglicht (entspricht etwa Punkt 5 in Abb. 2.5).

2.3.1 Zustandsgleichungen

Zustandsgleichungen werden in der Thermodynamik dazu verwendet, den funktionellen Zusammenhang zwischen Zustandsgrößen zu beschreiben. Die Zustandsgröße, die beschrieben werden soll (Zustandsfunktion), wird als Funktion der anderen Zustandsgrößen (Zustandsvariablen) dargestellt, durch die sie beeinflusst wird. Ein beliebiges System (gasförmig, flüssig, fest oder eine Mischung daraus) lässt sich so durch die Verwendung von Zustandsgleichungen thermodynamisch exakt beschreiben. Die thermische Zustandsgleichung setzt die Zustandsgrößen Volumen V , Druck p , Temperatur T und Stoffmenge n zueinander in Beziehung. Mit dem Volumen als Zustandsfunktion ergibt sich das totale Differential:

$$dV = \left(\frac{\delta V}{\delta p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\delta V}{\delta n} \right)_{p,T} dn \quad (2.23)$$

Jede dieser partiellen Ableitungen hat ihre eigene Bedeutung; so ist γ der thermische Ausdehnungskoeffizient des Volumens¹⁶, κ die Kompressibilität und V_m das molare Volumen:

$$\gamma = \frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta p} \right)_{T,n} dp \quad (2.24)$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_{p,n} dT \quad (2.25)$$

$$V_m = \left(\frac{\delta V}{\delta n} \right)_{p,T} dn \quad (2.26)$$

An dieser Stelle wird deutlich, dass manche thermodynamischen Zustandsgrößen bzw. -funktionen einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften haben. Die intensive Stoffgröße κ wurde bereits in Abschnitt 2.2.2 erwähnt (vgl. Gl. 2.16). In der physikalischen Chemie wird das Kompressionsverhalten von Gasen und Flüssigkeiten üblicherweise durch die Kompressibilität κ ausgedrückt, bei Festkörpern wird hingegen der Kehrwert der Kompressibilität verwendet – der Kompressionsmodul.

¹⁶Für isotrope kubische Festkörper beträgt er das ca. dreifache des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α ($\gamma \approx 3 \cdot \alpha$).

2.3.2 Zustandsgleichung nach Birch-Murnaghan

Der erste Ansatz zur Beschreibung einer Funktion, die die Abhängigkeit von Druck und Volumen ausdrückt, verwendet den Kompressionsmodul K_0 und seine Ableitung K'_0 :

$$K_0 = V \left. \frac{\delta p}{\delta V} \right|_{p=0 \text{ GPa}} \quad \text{und} \quad K'_0 = \left. \frac{\delta K}{\delta p} \right|_{p=0 \text{ GPa}} \quad (2.27)$$

Der Index 0 bedeutet hier, dass die entsprechende Größe unter der Bedingung hergeleitet wurde, dass kein Druck vorliege. Für Messungen wird hierbei der Normaldruck angenommen, weil Experimente nur eine geringe Abhängigkeit der Ableitung K'_0 vom Druck aufwiesen. Hergeleitet von Francis D. Murnaghan^[23] wird diese Zustandsgleichung Murnaghan-EoS genannt (*Equation of States*). Er nahm an, dass sich der Kompressionsmodul linear mit dem Druck ändere und dass die erste Ableitung des Kompressionsmoduls K'_0 unabhängig vom Druck sei:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{K'_0 p}{K_0} \right)^{-\frac{1}{K'_0}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{V}{V_0} = \left(1 + \frac{K'_0 p}{K_0} \right)^{-\frac{1}{K'_0}} \quad (2.28)$$

In der üblichen Schreibweise – umgestellt nach dem Druck – lautet dieser Zusammenhang:

$$p = \frac{K_0}{K'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{K'_0} - 1 \right] \quad (2.29)$$

Die beiden Annahmen sind nur in grober Näherung gültig, jedoch eignet sich diese simple mathematische Beschreibung sehr gut dazu, Druck- und Volumenterme ineinander umzurechnen. Experimentelle Daten zeigen bei Normaldruck bis hin zu Drücken, die eine geringe Kompression (bis max. 10% bzw. $\left(\frac{V}{V_0} \right) > 0,9$) hervorrufen, eine sehr große Übereinstimmung mit Daten, die nach der Murnaghan-EoS berechnet wurden. Daher findet sie auch heute noch breite Anwendung.

Eine andere Herangehensweise, um das Verhalten von Festkörpern unter Einwirkung von Druck zu beschreiben, wurde von Francis Birch^[24] erdacht. Ausgehend von den Maxwellschen Relationen stellte er einen Zusammenhang zwischen Druck und Freier Energie F her:

$$p = \left(\frac{\delta F}{\delta V} \right)_T \quad (2.30)$$

Weiterhin stellte Birch die Freie Energie von kondensierter Materie als Taylor-Reihenentwicklung dar:

$$F = \sum_{n=1}^{\infty} a_n f_{\epsilon}^n \quad (2.31)$$

Hierbei sind die Koeffizienten a_n druckabhängige Koeffizienten und f_{ϵ} die sogenannte Eulersche Dehnung:

$$f_{\epsilon} = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} \right] \quad (2.32)$$

Wird die Reihenentwicklung bis zur vierten Ordnung durchgeführt, so ergibt sich:

$$p = 3K_0 f_{\epsilon} (1 + 2f_{\epsilon})^{\frac{5}{2}} \left[1 + \frac{3}{2}(K'_0 - 4)f_{\epsilon} + \frac{3}{2} \left(K_0 K''_0 + (K'_0 - 4)(K'_0 - 3) + \frac{35}{9} \right) f_{\epsilon}^2 \right] \quad (2.33)$$

Diese Zustandsgleichung wird als Birch-Murnaghan-EoS vierter Ordnung bezeichnet, obwohl dieser Ansatz ausschließlich von Birch stammt. Dieser verweist jedoch in den einleitenden Worten seiner hierzu erschienenen Arbeit^[24] auf Murnaghan:

„Murnaghan has published an exact treatment of finite deformation of elastic solids, with application to several questions involving isotropic media. The theory is not restricted to the case of isotropy, and it will be developed below for the case of cubic symmetry.“

Demzufolge sah Birch selbst seine Arbeit wohl als Weiterentwicklung des Modells von Murnaghan an. Somit ist die Bezeichnung Birch-Murnaghan-EoS gerechtfertigt. In ihrer Form in vierter Ordnung (vgl. Gl. 2.33) ist die Gleichung jedoch wenig praktikabel zur Berechnung des Kompressionsmoduls. Deshalb werden noch einige Vereinfachungen und Näherungen

vorgenommen; so wird die Reihenentwicklung in der Regel schon nach der dritten Ordnung abgebrochen:

$$p = \frac{3}{2}K_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{3}} \right] \left[1 + \frac{3}{4}(K'_0 - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right] \right] \quad (2.34)$$

In dieser Darstellung wird deutlich, dass sich die Gleichung noch weiter vereinfacht, wenn $K'_0 = 4$ gesetzt wird. Dadurch wird der gesamte zweite Term in Klammern nämlich $1 -$ und reduziert sich damit zu Gleichung 2.35. Für manche Materialien ist eine solche Annahme gerechtfertigt, so weisen beispielweise sehr dichte Materialien wie Al_2O_3 , FeO , Stishovit (SiO_2 -Modifikation) und MgSiO_3 (in Perowskitstruktur) Werte von K'_0 auf, die sehr nahe an 4 liegen^[25] (vgl. Tab. 2.7).

Tabelle 2.7: Werte für K'_0 für einige Materialien.

MgO	4,1
CaO	4,2
Mg_2GeO_4 (Spinell)	4,1
Mg_2SiO_4 (Forsterit)	4
Fe_2SiO_4 (Fayalit)	5,2
MgSiO_3 (Perowskit)	3,9

In diesem Fall reduziert sich die EoS zweiter Ordnung zu:

$$p = \frac{3}{2}K_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{3}} \right] \quad (2.35)$$

Welche der Zustandsgleichungen für ein gegebenes Experiment verwendet wird, ist hauptsächlich – neben dem Wert des Materials für K'_0 – davon abhängig, über welchen Druckbereich sich die gemessenen Daten erstrecken. Sind die Drücke geringer als $\sim \frac{K_0}{3}$, so liefern die Zustandsgleichungen dasselbe Resultat. Diese Tatsache lässt sich für Gold verdeutlichen, dessen EoS sehr gut bekannt und dokumentiert ist, da Gold oft in *in-situ* Röntgendiffraktionsexperimenten bei nicht-ambienten Bedingungen – insbesondere bei Hochdruck- und Hochtemperaturexperimenten – verwendet wurde und wird (vgl. Abb. 2.6 und die darin genannten Referenzen).

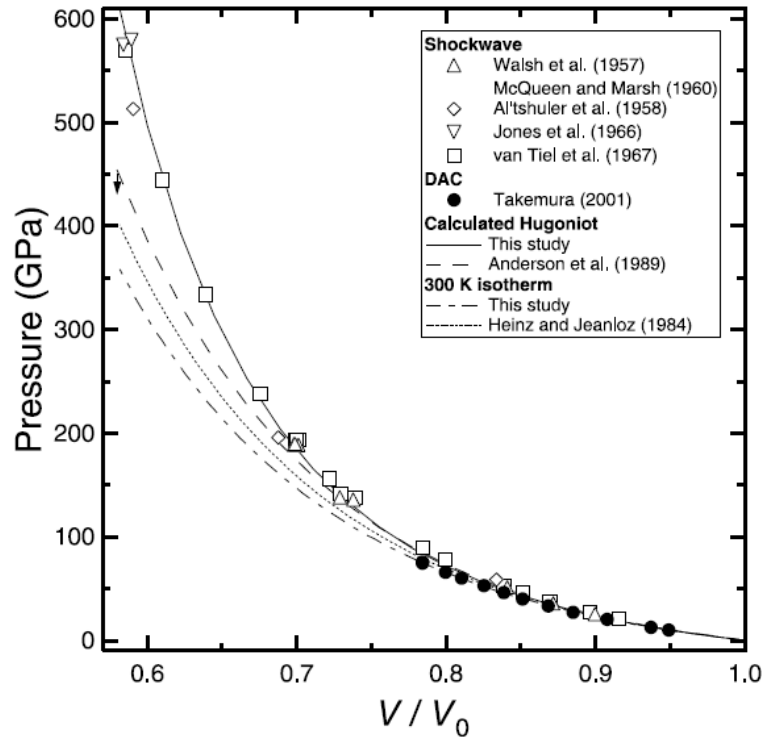


Abbildung 2.6: Vergleich einiger mit verschiedenen Zustandsgleichungen errechneter Daten mit gemessenen Kompressionsdaten, zusammengetragen von Shim *et al.*^[26]. Dabei werden sowohl Daten aus statischen Experimenten (Diamantstempelzelle, schwarze Kreise) wie auch aus dynamischen Experimenten (Schockwellenkompression, offene Symbole) verwendet. Die genaue Benennung der jeweiligen Messreihen bzw. Referenzen ist der Legende zu entnehmen. Der isotherme Kompressionsmodul von Gold beträgt $K'_0 = 167$ GPa; nach der im obigen Text benannten Faustregel sollten sich die Daten bis $\sim \frac{K_0}{3} = 56$ GPa weitestgehend entsprechen. In der Tat ist das der Fall; weiterhin ist ablesbar, dass die Murnaghan-EoS Daten bis zu Kompressionen von $\frac{V}{V_0} < 0,9$ sehr genau beschreibt.

Für grobe Näherungen kann auch die simple Murnaghan-EoS (Gl. 2.29) verwendet werden. Erst ab verhältnismäßig großen Drücken (bzw. hohen Kompressionen, vgl. Text zu Abb. 2.6) fallen die Terme höherer Ordnungen so stark ins Gewicht, dass sie berücksichtigt werden sollten: Als Faustregel gilt, dass die Birch-Murnaghan-EoS 2. Ordnung (Gl. 2.35) bis zu Drücken von ca. 10 GPa benutzt werden kann, um das Kompressionsverhalten von Festkörpern hinreichend gut zu beschreiben. Bei noch höheren Drücken – bis zu ca. 100 GPa – wird die Birch-Murnaghan-EoS 3. Ordnung (Gl. 2.34) angewendet. In der Geologie werden so fast alle Materialien, die im oberen Erdmantel vorkommen – mit Ausnahme der Orthopyroxene – durch eine Birch-Murnaghan-EoS beschrieben. Der Gültigkeitsbereich, in dem diese Zustandsgleichungen ausreichend genaue Ergebnisse liefern können, liegt bei Werten von $3,7 < K'_0 < 7$.

2.4 Hochdruck/-temperatur als Synthesemethode

Die in den vorausgegangenen Abschnitten dargestellten Grundlagen zeigen auf, welche Rahmenbedingungen notwendig sind, um Materialien zu verdichten bzw. deren Hochdruckphase(n) herzustellen. Dabei kommt der Kombination der Zustandsgrößen Druck und Temperatur eine besondere Rolle zu. Methoden, die für derartige Synthesen zur Verfügung stehen, sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden. Eine Vertiefung findet nur bei den in dieser Arbeit angewandten Methoden statt. Zwar wurden weder mit der Schockwellensynthese noch mit der Diamantstempelzelle Synthesen durchgeführt, aber z. B. schockwellensynthetisierte Proben auf bestimmte Eigenschaften hin untersucht. Die Diamantstempelzellensynthese findet hier deshalb Erwähnung, da die Diamantstempelzelle zur Messung der Kompressibilität eingesetzt wurde.

Druck

Die physikalische Definition der intensiven Zustandsgröße Druck lautet wie folgt:

$$p = \frac{|\vec{F}_\perp|}{A} \quad (2.36)$$

Die Dimension des Drucks ist $\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ oder Pascal (Pa). Der Luftdruck – also der von der Atmosphäre ausgeübte Druck – wird in unterschiedlichen Dimensionen angegeben. Da der Luftdruck höhenabhängig ist, wird der Normaldruck (vgl. Fußnote ¹⁴ auf Seite 26) als der mittlere Druck auf Meereshöhe angegeben: 101325 Pascal (Pa) = 1013,25 Hektopascal (hPa) = 1,01325 Bar (bar) = 1013,25 Millibar (mbar) = 1 Physikalische Atmosphäre (atm) = 760 Millimeter Höhe einer Quecksilbersäule (mm Hg oder Torr). Die Angaben Hektopascal bzw. Millibar sowie Torr werden häufig in der Chemie, der Physik sowie der Meteorologie verwendet und beziehen ihre Legitimität aus diesen Gebieten.

Um allerdings durch einen äußeren Druck Bindungsabstände so weit zu verkürzen, dass es für ein Material energetisch günstiger wird, seine Struktur zugunsten einer anderen – mit in der Regel höherer Koordinationszahl – zu wechseln, sind hohe Drücke von $\sim 10^9$ Pa (= Gigapascal, GPa) nötig. Daher sind im Folgenden nur diejenigen Methoden als Hochdruckverfahren benannt, die mit solch hohen Drücken operieren können.

2.4.1 Übersicht der Hochdruckverfahren

Die Methodik der Hochdruck- und Hochtemperaturexperimente (HP-HT-Experimente) untergliedert sich anhand der Art und Weise, wie der Druck aufgebracht wird, nämlich statisch oder dynamisch. Die dynamischen Methoden haben gemeinsam, dass der aufgebrachte Druck nur für einen sehr kurzen Zeitraum einwirkt. HP-HT-Methoden gelten bereits als statisch, wenn sie länger als ca. 1 μ s einwirken. Die dynamischen Methoden genießen den Vorteil, dass sich mit ihrer Hilfe große Probenmengen bei sehr hohen Drücken synthetisieren lassen. Bei den statischen Verfahren wird der Druck über einen im Vergleich zu dynamischen Methoden längeren Zeitraum hinweg erhöht und erniedrigt. Wenn der angestrebte Druck erreicht ist, kann er über lange Zeiträume (Tage oder Wochen) konstant gehalten werden.

Anhand der Definition des Drucks ist erkennbar, dass, um einen möglichst hohen Druck ausüben zu können, eine hohe Kraft aufgewendet werden oder diese Kraft auf eine möglichst geringe Fläche wirken muss – optimalerweise beides zugleich. Diesen Anforderungen sind Grenzen gesetzt: Einerseits sind zur Aufbringung großer statischer Kräfte enorme Apparaturen notwendig (vgl. Abb. 2.7), andererseits kann die Miniaturisierung des experimentellen Aufbaus nur so weit gehen, wie das handwerkliche Geschick des Experimentators es zulässt (vgl. Abb. 2.8).



Abbildung 2.7: Installation der 5000 t-Pressen im Hochdrucklabor des Bayerischen Geoinstituts^[27].

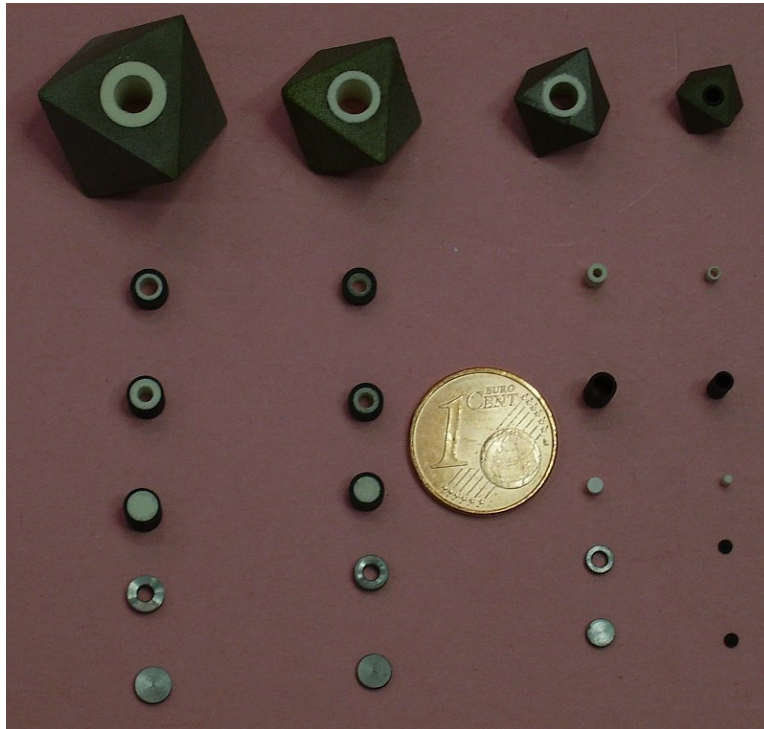


Abbildung 2.8: Die verschiedenen Teile der gängigen Druckzellen, die im Bayerischen Geoinstitut verwendet werden. Von oben nach unten: oktaedrische Druckzelle mit Schutzrohr aus ZrO_2 , dreistufiger Widerstandsofen aus LaCrO_3 (außen) und MgO , Kontaktierungen aus Molybdän. (Nicht auf dem Bild – aber zum Aufbau gehörend – sind die Teile des Thermoelements (TE) sowie ein Pyrophillitstopfen.) Eine 1-Cent-Münze dient hierbei dem Größenvergleich.

Die Wahl des Verfahrens, welches zur Hochdrucksynthese angewendet werden soll, wird im Wesentlichen vom erreichbaren Druck- und Temperaturbereich der entsprechenden Umwandlung beeinflusst. Aber auch andere Faktoren, wie z. B. die maximal zu erreichende Probenmenge oder die Kosten, die durch derartige Experimente verursacht werden, sind relevant. In Tabelle 2.8 sind die gängigen Hochdruckmethoden nach diesen Gesichtspunkten vergleichend zusammengefasst.

Tabelle 2.8: Übersicht über derzeit in der präparativen Chemie gebräuchliche Hochdruckverfahren und -apparaturen (nach [28]).

	Autoklaven	Zylinder-Stempel-Pressen	„große“ Pressen ^[a]	Schock-Synthesen ^[b]	Diamantstempelzellen
p_{max} [GPa]	1,5	5	25 (40 ^[c])	150 ^[d]	500
T_{max} [K]	1200 (2000 ^[e])	2000	3000	5000	7000
Probenmenge	< 1 kg (10 g) ^[f]	< 10 g ^[f,g]	0,001-1 g ^[g]	0,1-500 g ^[h]	<< 1 mg
Anschaffungskosten [€]	500-25000	2500-75000	50000-400000	> 25000 ^[i]	75000-150000 ^[j]
Betriebskosten	niedrig	niedrig-moderat	hoch	moderat-sehr hoch	niedrig-moderat

^[a] - Beispielsweise Multi-Anvil-Pressen. ^[b] - Beispielsweise *Flyer-Plate*- oder Detonativsynthesen. ^[c] - Bei Verwendung von Diamantwerkstoffen für die Stempel. ^[d] - Durch Impact-Experimente lassen sich noch wesentlich höhere Drücke erreichen, allerdings besteht kaum die Möglichkeit, die Probe zurückzugewinnen. ^[e] - Bei Verwendung innenbeheizter Autoklaven. ^[f] - Je nach Druckbereich unterschiedliche Gerätetypen. ^[g] - Probenmenge stark abhängig vom angestrebten Druckbereich. ^[h] - Für sehr große Probenmengen (> 10 g) nehmen die Kosten überproportional zu, sodass besser mehrere Experimente nacheinander durchgeführt werden. ^[i] - Stark abhängig von Probenmenge und Methode. ^[j] - Einschließlich CO₂- oder YAG-Laser zum Heizen sowie Vorrichtungen zur *in-situ*-Temperatur- und *in-situ*-Druckmessung (Rubin-Fluoreszenz).

Statische HP-HT-Verfahren

Allen statischen Verfahren zur HP-HT-Synthese von Festkörpern ist gemein, dass der Druck von einer mechanischen oder einer hydraulischen Presse – daher uniaxial – aufgebracht wird. Durch geeignete Wahl der Geometrie kann der aufgebrachte Druck verstärkt werden, d. h. in der Regel werden die Stempel, die der Kraftübertragung dienen, zur Probe hin verjüngt, um die Kraft auf eine möglichst geringe Fläche wirken zu lassen und somit den Druck zu steigern (vgl. Gl. 2.36). Dabei wird mit mindestens zwei Stempeln gearbeitet. Der Druck wird dann durch ein geeignetes Druckmedium auf die Probe übertragen; es wird so gewählt, dass es bei den angestrebten Druck- und Temperaturbedingungen fließt, um auf diese Weise die Spannungsanteile, die nicht-hydrostatisch sind, gering zu halten. Pressen, die mit zwei Stempeln zur Druckübertragung auskommen, sind Zylinder-Stempel-Pressen (*Piston-Cylinder*), Belt-Pressen sowie die Diamantstempelzelle. Zudem teilen diese Aufbauten die Eigenschaft, dass das Probenvolumen – bedingt durch den Aufbau – eine zylindrische Form hat. Dies ist teilweise auch bei den Vielstempel-Pressen (*Multi anvil presses*) der Fall. Bei diesen wird jedoch darüber hinaus die aufgebrachte Kraft gezielt umgelenkt, um den uniaxialen Druck in quasi-hydrostatischen umzuwandeln.

2.4.2 Multi-Anvil-Pressen

Die verschiedenen Multi-Anvil-Apparaturen unterscheiden sich in der geometrischen Anordnung der Stempel und der sich daraus ergebenden Form der Druckzelle. So weist die Paris-Edinburgh-Apparatur zwei halbkugelförmige Stempel auf, mit deren Hilfe die Kraft auf eine sphärische Druckzelle gelenkt wird. In der sogenannten DIA-Apparatur hingegen wird mit sechs inneren Stempeln gearbeitet, deren Flächen quadratisch sind; daraus ergibt sich eine würfelförmige Druckzelle. Die Multi-Anvil-Apparatur mit der weitesten Verbreitung ist die des Typs 6/8. Die Zahlen benennen die Anzahl der äußeren (6) und inneren (8) Ambosse, die zur Umverteilung des Drucks notwendig sind. An der Ober- und Unterseite der hydraulischen Presse einer 6/8-Vielstempelapparatur ist im Führungsblock ein halbkugelförmiger Körper – der äußere Amboss – montiert. Dieser besteht aus drei Keilen, die so zueinander angeordnet sind, dass sie im geschlossenen Zustand ein würfelförmiges Volumen umschließen (vgl. Abb. 2.9a). Die äußeren Stempel sind jeweils aus einem Stück gehärtetem Stahl gefertigt. Acht würfelförmige innere Stempel, die zu einem größeren Würfel zusammengesetzt sind, befinden sich in dem vom äußeren Stempel eingeschlossenen Volumen. Die oktaedrische Form der Druckzelle ergibt

sich daraus, dass die Ecken der Würfel¹⁷ (innerer Amboss) senkrecht zur Raumdiagonalen des Würfels abgetrennt wurden (vgl. Abb. 2.11).

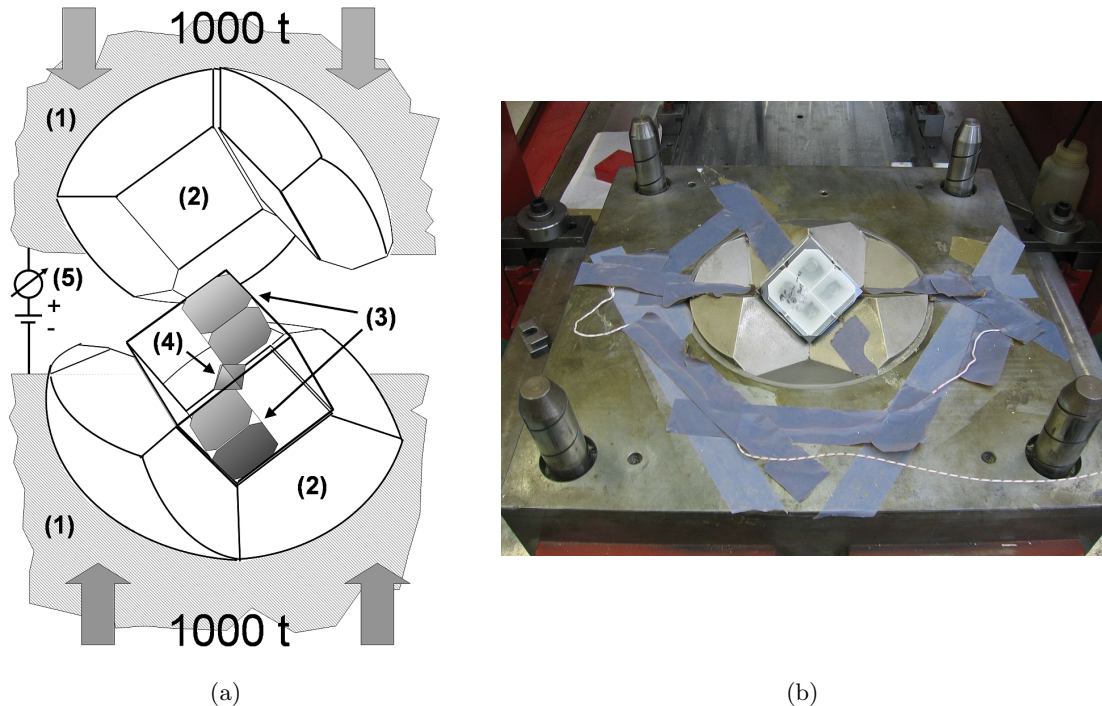


Abbildung 2.9: (a) Skizze des Aufbaus eines Typ 6/8-Multi-Anvil-Apparats. Die gehärteten Stahlteile des äußeren Ambosses (2) sind direkt an die Führungsblöcke der hydraulischen Presse montiert (1). Die acht inneren Stempel aus Wolframcarbidwürfeln (3) sind ihrerseits wieder zu einem Würfel zusammengesetzt. In der Mitte der inneren Stempel befindet sich die oktaedrische Druckzelle (4). Durch entsprechende elektrische Kontaktierung bzw. Isolation kann die Probe durch das Anlegen eines Stroms (5) an beiden Teilen des äußeren Ambosses als Widerstand beheizt werden. (b) Photographie einer geöffneten Multi-Anvil-Pressen. In der Bildmitte ist der äußere Amboss der Presse zu erkennen, in dessen Vertiefung ein präparierter Aufbau aus inneren Stempeln liegt. Zur mechanischen Stabilisierung des Aufbaus ist dieser mit Epoxidharzplatten beklebt.

Walker-Modul

In einer flexibleren Variante der 6/8-Multi-Anvil-Pressen sind die äußeren Stempel nicht mehr an der eigentlichen Presse montiert. In diesem Aufbau werden die drei Keile¹⁸ entsprechend der Geometrie des 6/8-Multi-Anvil-Apparats in einem Ring aus gehärtetem Stahl angeordnet. Durch eine Beschichtung (Plastikfolie) und die Verwendung von Schmiermitteln (Teflonspray)

¹⁷Im vorliegenden Fall handelt es sich um eine Mischung aus Wolframcarbid mit Cobalt (vgl. Abschnitt 2.1.2 „Werkstoffe auf Basis metallischer Hartstoffe“). Es werden auch andere Materialien als innerer Amboss bzw. Stempel verwendet, so kann für geringere Drücke auch gehärteter Stahl und für höhere Drücke polykristalliner Sinterdiamant zum Einsatz kommen.

¹⁸Jeweils drei Keile für die Ober- sowie die Unterseite.

wird die Reibung der Einzelteile des äußeren Ambosses aneinander sowie an der Außenwand reduziert. Das sogenannte Walker-Modul – nach seinem Entwickler David Walker^[29,30] benannt – genießt den Vorteil, mit einer kleineren hydraulischen Presse auszukommen, dadurch kann die gesamte Aparatur in einem durchschnittlich dimensionierten Laborraum Platz finden. Beide Aufbauten können jedoch mit einer üblichen, kommerziell erhältlichen Hydraulikpresse betrieben werden. Dieser Fakt ist ein Grund für die weite Verbreitung dieses Hochdruckverfahrens.



(a)



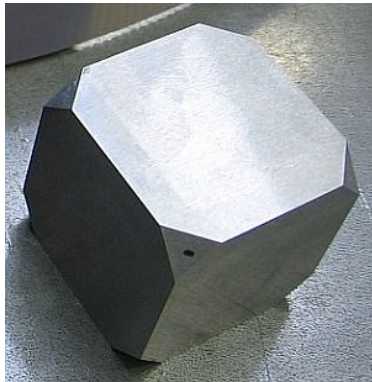
(b)

Abbildung 2.10: (a) Photographie einer 6/8-Multi-Anvil-Pressen im Bayerischen Geoinstitut. Es handelt sich um eine 1200 t-Pressen der Firma Hymag. (b) Im Vergleich dazu eine hydraulische Presse, die mit einem Walker-Modul betrieben wird – hier eine Presse der Firma *Rockland Research* der *University of Liverpool*. Der äußere Amboss besteht hier nicht aus zwei Einzelteilen, sondern aus sechs, die in einem zylindrischen Stahlgefäß zusammengesetzt werden. Die feste Montage des äußeren Ambosses an der Presse entfällt, daher kann auf eine aufwendige Rahmenkonstruktion verzichtet werden.

Einen guten Überblick über das Thema bietet ein Artikel des ehemaligen Leiters des Bayerischen Geoinstituts Prof. David C. Rubie^[31] – darin wird sowohl der grundlegende Aufbau eines Experiments sowie die Kalibration des Drucks und der Temperatur genauer erläutert. Im Folgenden sollen die einzelnen Komponenten eines Multi-Anvil-Experiments näher beleuchtet werden.

Innerer Amboss - Wolframcarbidwürfel

Die Wolframcarbidwürfel werden derart an ihren Ecken beschnitten, dass die Schnittfläche einem gleichseitigen Dreieck entspricht. In der Regel werden alle Ecken abgeschnitten, da es häufig zu kleineren Rissen oder Materialausbrüchen kommt. Ein WC-Würfel ist somit ein Gebrauchsgegenstand, der regelmäßig erneuert werden muss; trotzdem sollte er wenigstens acht Experimente überdauern. Vor einem Experiment wird die am wenigsten beschädigte Ecke ausgewählt und markiert. Die Länge der Einschnitte an den Ecken der Wolframcarbidwürfel – diese wird gemeinhin als TEL (*truncated edge length*) bezeichnet – gibt in diesen Aufbauten den maximal erreichbaren Druck vor¹⁹. Da eine gegebene Presse nur eine bestimmte Maximalkraft ausüben kann, können höhere auf die Probe wirkende Drücke nur über kleinere Flächen (kürzere TEL) realisiert werden. Dadurch wird zwangsläufig ebenso das Volumen der Druckzelle und das Volumen der Probe kleiner.



Aufbau	Kantenlänge Oktaeder [mm]	TEL [mm]	Maximaldruck [GPa]
18M	18	11	10
14M	14	8	15
10M	10	5	20
10/4	10	4	23
7/3	7	3	26

Abbildung 2.11: Abmessungen und erreichbare Maximaldrücke verschiedener Aufbauten. Links: Abbildung eines WC-Würfels zur Verdeutlichung der TEL.

Aus mechanischen Gründen dürfen die Wolframcarbidwürfel nicht in direktem Kontakt zueinander stehen. Dies würde einerseits leicht zu Beschädigungen führen, andererseits verringerte sich der aufgebrachte Druck in Folge der Reibung. Durch die Abdichtung des Oktaeders gegen ein Herausfließen wird zugleich die Grundlage für die elektrische Beheizung der Probe geschaffen, denn dies verhindert den direkten Kontakt zwischen den Würfeln: Da der Strom, der die Probe beheizt an je einem der äußeren Ambosse angelegt wird, würde es bei direktem Kontakt der Würfel zum Kurzschluss kommen. Um einen zusätzlichen Schutz vor Kurzschluss

¹⁹Gleichzeitig wird das Experiment auch nach der TEL benannt, sofern mehrere Möglichkeiten vorhanden sind. So ist mit einem 18M-Aufbau das Gleiche gemeint wie mit einem 18/11-Aufbau – da zumindest in Bayreuth keine anderen 18/x-Aufbauten vorkommen –, nämlich einen Aufbau, bei dem ein Oktaeder der Kantenlänge 18 mm und WC-Würfel mit einer TEL von 11 mm zum Einsatz kommen. Für andere Oktaederkantenlängen kommen aber durchaus auch verschiedene TEL zum Einsatz (vgl. kleine Tabelle in Abb. 2.11)

zu erreichen, werden die Seiten der Würfel, die nach innen weisen, außerdem mit Teflonband abgeklebt. Die Würfelseiten, an denen sich die Dichtungen befinden, sind zusätzlich mit Pappe beklebt; das soll vor dem Verrutschen der Dichtungen schützen (vgl. Abb. 2.12).



Abbildung 2.12: Photographie eines präparierten Satzes aus Wolframcarbidwürfeln. Vier der acht Würfel werden jeweils auf drei aneinander liegenden Seiten mit Teflonband beklebt (untere Würfel hinten). Die anderen vier werden mit unterschiedlich langen Pyrophyllitdichtungen beklebt. Zusätzlich dazu wird – zum Schutz gegen Verrutschen der Dichtungen – je ein Stück Pappe auf den Seiten angebracht, an denen auch die Dichtungen befestigt sind.

Die Druckzelle

Die oktaedrische Druckzelle (nachfolgend oft mit „MgO-Oktaeder“ oder nur „Oktaeder“ bezeichnet) wird etwas größer als das durch die Stempel eingeschlossene Volumen dimensioniert. Das Material, welches im Bayerischen Geoinstitut für die Druckzelle verwendet wird, ist eine poröse MgO-Keramik, die mit etwa 5% Cr_2O_3 dotiert ist. Durch das Hinzulegieren von Cr_2O_3 bildet sich ab ca. 500°C ein Eutektikum aus. Die Kombination von Porosität, dem Eutektikum und der absichtlich zu großen Dimensionierung ermöglicht es dem Material – bei erhöhten Temperaturen – in die Spalte zwischen den Würfeln zu fließen. Die Scherspannungen, die im Inneren des Oktaeders auftreten, können dadurch teilweise abgebaut werden. Damit das Material nicht vollständig in die Spalte strömt, müssen die Ecken der Würfel mit einer

Dichtung versehen werden, die folgende Anforderungen erfüllen muss: Das Material für die Dichtungen muss thermisch stabil und den auftretenden Scherspannungen gewachsen sein. Dazu muss es einerseits stark genug sein, dem Fließen des Oktaeders eine Grenze zu setzen, andererseits muss es selbst in der Lage sein zu fließen. Das Schichtsilikat Pyrophyllit erfüllt diese Voraussetzungen und ist gleichzeitig so weich, dass es sich leicht bearbeiten lässt. Die Probe wird mit einem gestuften Widerstandsofen aus Lanthanchromit²⁰ beheizt. Lanthanchromit kann als Ofenmaterial auch für langfristige Experimente bei sehr hohen Temperaturen (um 2000°C) verwendet werden. Die nähere Erläuterung des Aufbaus der Druckzelle erfolgt anhand der nachfolgenden schematischen Skizze:

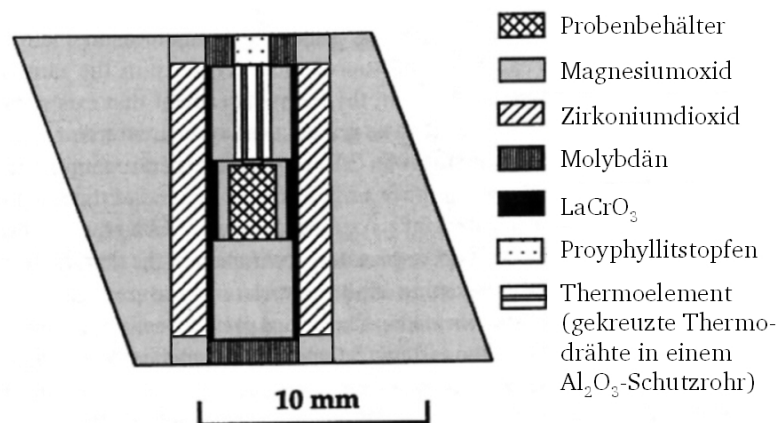


Abbildung 2.13: Querschnitt einer Druckzelle nach [31].

Das Äußere der Druckzelle (grau dargestellt) besteht, wie oben bereits erwähnt, aus poröser MgO-Keramik, die mit Cr₂O₃ dotiert ist; es ist das eigentliche Druckmedium. Im Inneren der Zelle ist ein zylindrisches Rohr aus ZrO₂ (einfach schraffiert), das der thermischen Isolation dient. Die Probenumgebung wird abgeschlossen durch jeweils einen elektrischen Kontakt aus Molybdän (in der Skizze fein vertikal schraffiert) – unten durch eine Scheibe, oben durch einen Ring. Daran schließt sich der dreistufige Widerstandsofen aus Lanthanchromit (schwarz) an. Der Strom, der zur Heizung der Proben verwendet wird, wird durch die Wolframcarbidwürfel auf die Molybdänkontakte übertragen und kann aufgrund der schon beschriebenen elektrischen Isolation nur durch den Ofen laufen. Um die Probe elektrisch von der Widerstandsheizung zu isolieren, wird ein zusätzlicher MgO-Zylinder um den Probenbehälter (doppelt schraffiert) eingesetzt. Der Ofen ist gestuft, um den thermischen Gradienten am Probenort zu minimieren. Die Probe selbst befindet sich in der Mitte des Aufbaus, ummantelt von einem in

²⁰In anderen Aufbauten kann auch mit Heizungen aus Graphit oder aus Edelmetallfolie (z. B. Re) gearbeitet werden, allerdings mit Einschränkungen der Langzeitstabilität sowie des Druckbereichs.

der Regel inerten Material (z. B. Pt, Re, Ta, BN). Unterhalb der Probe ist ein aus dem Druckmedium MgO bestehender Platzhalter angebracht. Über der Probe befindet sich das Thermoelement. Bei diesem handelt es sich um ein Al_2O_3 -Rohr mit vier Löchern, an dessen Ende zwei Thermodrähte mit unterschiedlichen W/Re-Gehalten gekreuzt sind. Auch das Thermoelement ist mit einem MgO-Zylinder elektrisch gegen den Ofen isoliert. Das Loch, welches im Molybdänring verbleibt – weil dort die Thermodrähte aus der Probe hinausgeführt werden – wird mit einem zurechtgefeilten Pyrophyllitstopfen (gepunktet) verschlossen.

2.4.3 Diamantstempelzelle

Die Funktionsweise einer Diamantstempelzelle (*diamond anvil cell*, DAC) ist leicht anhand einer Skizze (vgl. Abb. 2.14) erkennbar. Prinzipiell unterscheidet sie sich nicht von den anderen Apparaturen, bei denen zwei Stempel zum Aufbringen des Drucks verwendet werden. Auch hier wird der Druck über zwei Stempel auf die Probe aufgebracht, allerdings wird dabei das härteste bekannte Material und zugleich das Material mit dem größten je an Einkristallen ermittelten Kompressionsmodul²¹ als Stempelmateriale eingesetzt. Als Druckmedium werden bei der DAC üblicherweise Gemische aus organischen Lösungsmitteln (z. B. Methanol-Ethanol, Methanol-Ethanol-Wasser), Salze (NaCl oder KBr) oder Edelgase (Ar, Ne) in Anspruch genommen. Die Druckmedien sind stets so gewählt, dass sie im angestrebten Druckbereich möglichst geringe Schermoduln aufweisen und somit für quasi-hydrostatischen Druck sorgen.

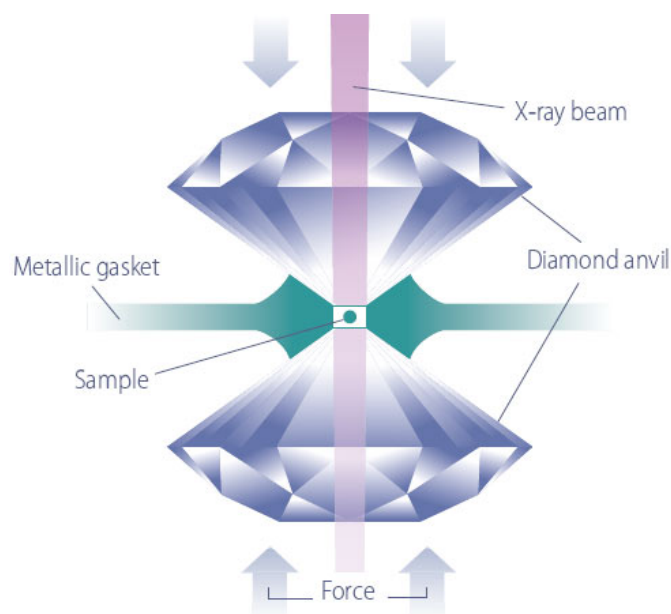


Abbildung 2.14: Skizze zum prinzipiellen Aufbau einer Diamantstempelzelle.^[33]

²¹Mit Ausnahme von aggregierten Diamant-Nanostäbchen (*aggregated diamond nanorods*, ADNRR)^[32].

Das Druckmedium wird von einer ringförmigen Dichtung aus Metall (*gasket* aus gehärtetem Stahl, Wolfram oder Rhenium) eingegrenzt, an deren Ober- und Unterseite je eine planparallel geschliffene Oberfläche eines Diamanten mit Eppler-Brillantschliff ansetzt. Um das Risiko einer Beschädigung des Diamanten zu verringern, ist die Probe üblicherweise nicht in Kontakt mit einer der geschliffenen Oberflächen. Zur Überprüfung des anliegenden Drucks wird meist ein Rubinsplitter mit in das Probenvolumen gegeben. Der Rubinsplitter wird mit einem Laser angeregt, um dann anhand der druckabhängigen Verschiebung einer Rubin-Fluoreszenzlinie den Druck in der Probenumgebung zu ermitteln. Werden Diamanten von hohem Reinheitsgrad verwendet, so ist die Eigenschaft von Diamant, für große Teile des elektromagnetischen Spektrums nahezu transparent zu sein, nutzbar. Somit eröffnet sich die Möglichkeit, verschiedene Methoden *in-situ* in Abhängigkeit des Drucks anzuwenden; dazu zählen Spektroskopie im sichtbaren Licht, Infrarot- und Ramanspektroskopie sowie Röntgenbeugung.

Mit diesem Aufbau können leicht Drücke bis zu 100 GPa realisiert werden. Die Probe kann entweder über eine Metallfolie bzw. einen Metalledraht innerhalb des Probenvolumens oder von außen mit einem Nd:YAG- oder einem CO₂-Laser beheizt werden. Durch internes Heizen wird ein minimaler Temperaturgradient gewährleistet, jedoch ist die Temperatur dann auf ca. 1700°C limitiert. Durch die Verwendung eines Lasers als Heizung sind extrem hohe Temperaturen (bis zu 5000°C) erreichbar, allerdings tritt durch das starke Temperaturgefälle eine thermisch induzierte Druckerhöhung auf, die eine *in-situ*-Drucküberprüfung unabdingbar macht. Der große Nachteil der DAC ist aber das geringe Probenvolumen von nur etwa 0,001 mm³.

Dynamische HP-HT-Verfahren

Das Arbeitsprinzip der dynamischen HP-HT-Methoden beruht immer auf der Erzeugung planarer Kompression durch Stoß- bzw. Schockwellen. Dafür wird ein Projektil (*flyer plate*) mit einer Geschwindigkeit von mehreren km/s auf die Probe bzw. einen Behälter, der die Probe enthält, gelenkt. Dies kann unter Zuhilfenahme von Sprengstoff, Leichtbenzin oder sogenannter *propellant guns*, mit hochintensiven Laserpulsen oder elektromagnetischen Feldern geschehen²². Die kinetische Energie des Projektils wird beim Aufprall in Wärme und eine primäre Stoßwelle umgewandelt. Der Druck und – in Grenzen – die Einwirkdauer der Stoßwelle können durch das Projektil selbst (Dicke und Dichte der Platte) und seine Geschwindigkeit beeinflusst werden. Je nach Aufbau können neben der ersten, durch den Aufprall generierten Stoßwelle, auch an den Wänden reflektierte Stoßwellen auf die Probe einwirken. Diese nachfolgenden Stoßwellen können auch Zugspannungsanteile aufweisen, die die Probe zu pulverisieren oder

²²Eine Zusammenfassung der gängigen Methoden zur Erzeugung von Stoßwellen ist von Sekine^[34] publiziert worden.

gar zu zerstören vermögen. In Experimenten, in denen die sogenannte Huguniotkurve ermittelt werden soll, kann auf diese Prozedur verzichtet werden, da die Probe nach dem Experiment nicht mehr weiter untersucht werden soll. In solchen Experimenten liegt der Fokus des Interesses auf der direkten Reaktion des Materials auf Kompression in Verbindung mit *in-situ*-Techniken. Die Probe wird daher nicht ummantelt und in der Folge durch die Stoßwellen atomisiert. Aus diesem Grund wird die Probe in Experimenten, nach denen sie weiter untersucht werden soll, in einen duktilen Behälter gegeben. Oft werden dem Probenmaterial innerhalb dieses Behälters große Mengen von metallischem Pulver²³ zugesetzt, um die enorme Wärme, die beim Aufprall entsteht, schnell abzuführen und somit ein Verdampfen der Probe zu verhindern. Die schockwellengenerierten Sialonpulver, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, wurden freundlicherweise von Dr. Toshimori Sekine zur Verfügung gestellt. Ihre Herstellung ist durch Sekine *et al.*^[35] beschrieben worden.

²³In den Experimenten, die zu amorphen Spinell-Sialonen führten, wurde Kupfer verwendet, weil dieses nicht mit den Sialonen reagiert.

2.5 Motivation

Der größte Teil dieser Arbeit wurde im Rahmen des DFG-Projekts „Synthese und Eigenschaften neuer (Oxid)nitrid-Keramiken: Spinell-Nitride und -Sialone“ (Geschäftszeichen KR 1739/14 und FU 125/39) durchgeführt. Ausgangspunkt für den Antrag war die Entdeckung der Hochdruckphasen des Siliciumnitrids sowie diejenige des quarternären Systems Si-Al-O-N – der Spinell-Sialone. Diese wurde – im Fall der Spinell-Sialone – sowohl mit dynamischen (z. B. Stoßwellensynthese durch Sekine *et al.*^[35]) wie auch mit statischen Verfahren (z. B. Multi-Anvil-Synthese durch Schwarz *et al.*^[36,37]) erreicht. Bei ersten Untersuchungen ihrer mechanischen Eigenschaften durch Schwarz *et al.*^[36,37] wurde ein extrem hoher Härtewert gefunden (~ 28 GPa für die Zusammensetzung Si_2AlON_3). Aus diesem Grund liegt ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf der Feststellung der Parameter, die zur Umwandlung in die Hochdruckphase führen und somit eine erfolgreiche Synthese gewährleisten. Ein zweiter Schwerpunkt ist die darauf folgende Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften sowie möglicher anderer – z. B. besonderer elektronischer – Funktionseigenschaften. Im Hinblick auf mögliche Anwendungen sollten zudem die thermischen Eigenschaften charakterisiert werden. Eine besondere Herausforderung stellt die Aufklärung der Struktur des Spinell-Sialons dar. Während über eine Kombination von Röntgenpulverdiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie die Raumgruppe sowie die Gitterparameter und die Atomkoordinaten für Spinell- Si_3N_4 festgestellt werden konnten^[38], ist dies für die Spinell-Sialone nicht ohne Weiteres möglich. Die Röntgenquerschnitte der jeweils im Periodensystem der Elemente benachbarten Elemente N und O sowie Al und Si liegen zu nahe beieinander, um auf ähnliche Methoden bzw. die Kombination der Methoden wie bei der Aufklärung der Struktur des Spinell- Si_3N_4 zurückzugreifen.

Kapitel 3

Das System Si-Al-O-N

3.1 Siliciumnitrid

Der Darstellung von Siliciumnitrid im Jahre 1857 durch Henri Saint-Claire Deville¹ und Friedrich Wöhler^[39,40] wurde zum damaligen Zeitpunkt nicht viel Interesse entgegengebracht^[41]. Erst rund 100 Jahre später wurde das Potential von Si_3N_4 – im Rahmen der Entwicklung der ersten Hochleistungskeramiken aus SiC – erkannt. In den 1950er Jahren wurden durch die *Carborundum Company* einige Patente zur Herstellung und Nutzung von SiC angemeldet, in denen die Rede von mechanisch starken Materialien ist – bestehend aus und/oder gebunden durch Siliciumnitrid. Seit Mitte der 1950er Jahre war Siliciumnitrid als Keramik für bestimmte Anwendungen anerkannt und wurde z. B. als Werkstoff für Schutzrohre von Thermoelementen und als Auskleidung für Metallschmelzwannen (eisenfreie Legierungen) eingesetzt. Ein Hauptanliegen der damaligen Forschung war es, einen vollständig keramischen Motor zu entwickeln. Aus dieser Motivation heraus wurde viel an der Herstellung und den Eigenschaften von reaktionsgebundenem Si_3N_4 (RBSN)² geforscht. 1961 konnte Si_3N_4 schließlich vollständig dicht hergestellt werden, indem Si_3N_4 -Pulver unter Zugabe geringer Mengen eines Metalloxids – etwa MgO – heißgepresst wurde^[42]. Diese beiden technisch genutzten Keramiken unterscheiden sich stark in ihrem Herstellungsprozess, ihrer Zusammensetzung, ihrer Mikrostruktur und letztlich in ihren mechanischen Eigenschaften, was sie zu komplett unterschiedlichen Werkstoffen macht³. Die konsequente Weiterentwicklung der Prozessführung unter Zuhilfenahme von Sinterhilfsmitteln führte einige Jahre später durch Terwilliger *et al.*^[43] und Mitomo^[44] zu dichtem, aber nun drucklos gesintertem Si_3N_4 .

¹Zusammen entdeckten die beiden Chemiker einige Jahre zuvor kristallines Silicium. Dies war eine wichtige Vorarbeit, weil die beschriebene Synthese von Si_3N_4 kristallines Silicium benötigt. Deville wird außerdem die erste technische Darstellung von Aluminium zugeschrieben.

²RBSN: *reaction-bonded silicon nitride*

³Die Unterschiede dieser beiden Siliciumnitridkeramiken werden im Abschnitt 3.1.4 (Seite 55) noch ausführlicher beleuchtet.

3.1.1 Struktur

In den 1950er Jahren konnte durch Röntgenpulverbeugung (XRD) der Nachweis von zwei kristallographisch unterschiedlichen Phasen (α - Si_3N_4 und β - Si_3N_4 , vgl. Abb. 3.1 und 3.2) durch Turkdogan *et al.*^[45] erbracht werden.

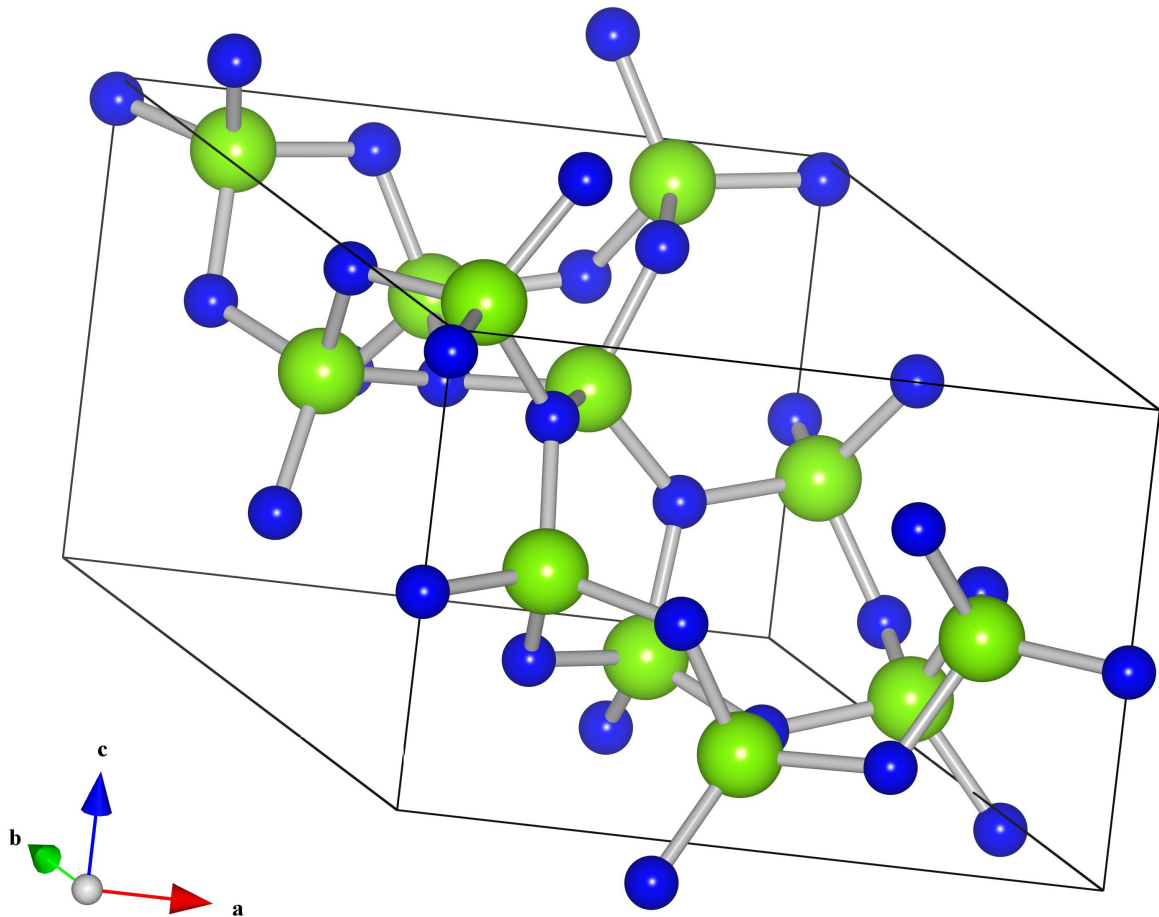


Abbildung 3.1: α - Si_3N_4 hat ein trigonales Kristallsystem mit der Raumgruppe $P3_1c$ (Nummer 159). Die Dimension der Einheitszelle ist in dieser Darstellung mit dünnen schwarzen Linien angedeutet, die blauen Kugeln repräsentieren Stickstoff- und die grünen Siliciumatome. Diese Beschreibung gilt für die beiden nachfolgenden Abbildungen von Strukturen ebenso. Eine analoge Abbildung hierzu ist im Anhang (vgl. Abschnitt 8.4) zu finden, diese zeigt die Einheitszelle in gleicher Blickrichtung, allerdings in einer Darstellung von SiN_4 -Tetraedern.

Jedes Siliciumatom befindet sich in der Mitte eines (Stickstoff-)Tetraeders, und jedes Stickstoffatom ist trigonal und (ungefähr) planar von drei Siliciumatomen koordiniert. Die Stickstoffatome verbinden jeweils drei SiN_4 -Tetraeder über eine Kantenverknüpfung der Tetraeder. Die Strukturen sind durch ihren Schichtaufbau sehr ähnlich, sie unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer Stapelfolge. Während β - Si_3N_4 eine ABAB...-Schichtabfolge aufweist, zeigt α - Si_3N_4 ei-

ne ABCDABCD...-Sequenz. Die Schichten AB sind für beide Phasen gleich und die enge strukturelle Verwandtschaft zeigt sich darin, dass die Schichten CD von α - Si_3N_4 durch eine Gleitspiegelebene entlang der c-Richtung aus denjenigen der Abfolge AB entstehen.

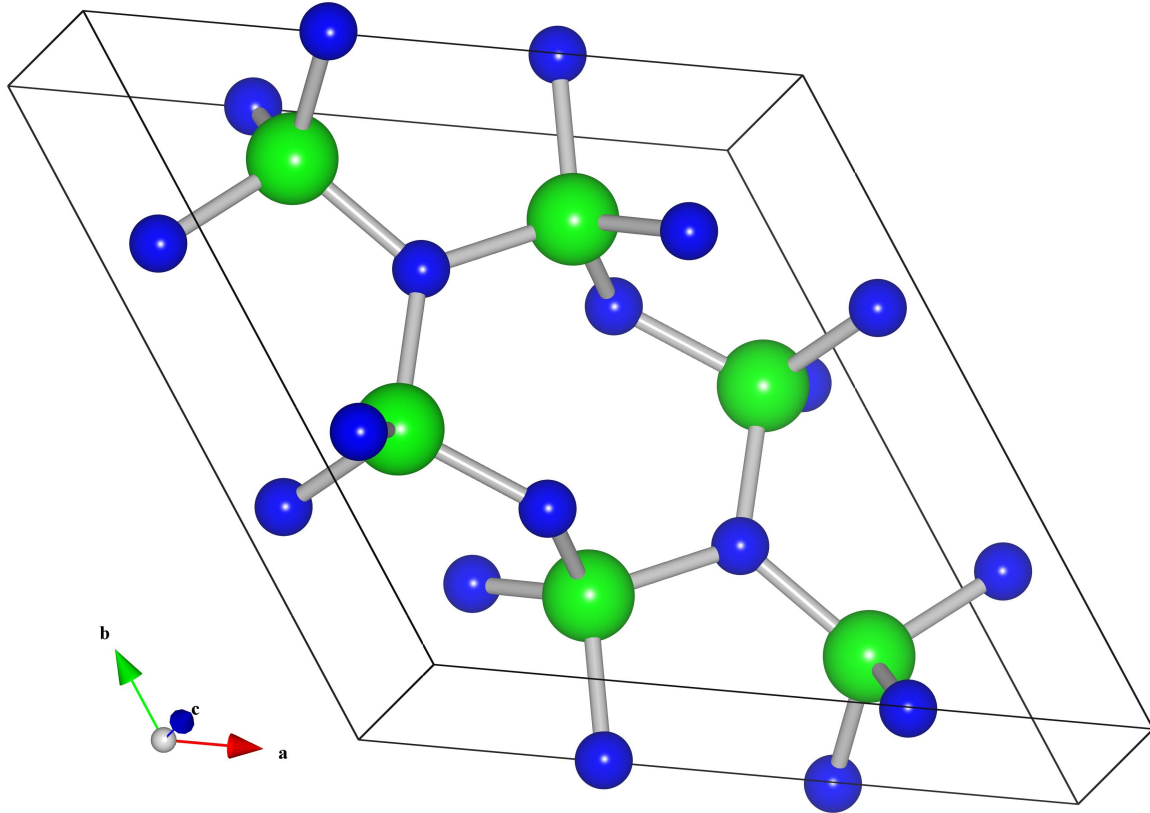


Abbildung 3.2: β - Si_3N_4 hat ein hexagonales Kristallsystem mit der Raumgruppe $P6_3/m$ oder $P6_3$ (Nummer 173 oder 176).

Dies hat zur Folge, dass α - Si_3N_4 einen etwa doppelt so hohen Wert der c-Gitterkonstanten aufweist wie β - Si_3N_4 . In β - Si_3N_4 sind die SiN_4 -Tetraeder so miteinander verknüpft, dass sich entlang der c-Achse röhrenartige Hohlräume (Tunnel/Kanäle) ergeben. Durch die c-Gleitspiegelebene können derartige Kanäle bei α - Si_3N_4 nicht vorkommen, hier bilden sich stattdessen käfigartige Hohlräume aus. Der Unterschied in der Freien Enthalpie G von α - Si_3N_4 und β - Si_3N_4 beträgt bei 25°C lediglich $\sim 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und die Aktivierungsenergie für die Umwandlung ist hoch. Daher kommt eine Umwandlung der α - in die β -Phase nur bei hinreichend hohen Temperaturen und gleichzeitiger Anwesenheit einer flüssigen Phase (z. B. Silicium, Silicide oder Silikate) zustande, die die Energiebarriere des Vorgangs so weit absenkt, dass dieser auftreten kann. Aus diesem Grund besteht der Großteil der Si_3N_4 -Keramiken aus der β -Phase.

3.1.2 Spinell-Si₃N₄

Die Hochdruckphase des Si₃N₄ (vgl. Abb. 3.3), welches nach seiner Struktur Spinell- oder γ -Si₃N₄ genannt wird, wurde erst 1998 durch Zerr *et al.*^[46] entdeckt. Analog zu der kubischen Hochdruckphase von Bornitrid (c-BN: *cubic boron nitride*) wird γ -Si₃N₄ auch oft als c-Si₃N₄ bezeichnet. Da die Spinellstruktur auch die Struktur ist, in der γ -Si_{3-x}Al_xO_xN_{4-x}⁴ kristallisiert, wird im Folgenden näher auf diese eingegangen:

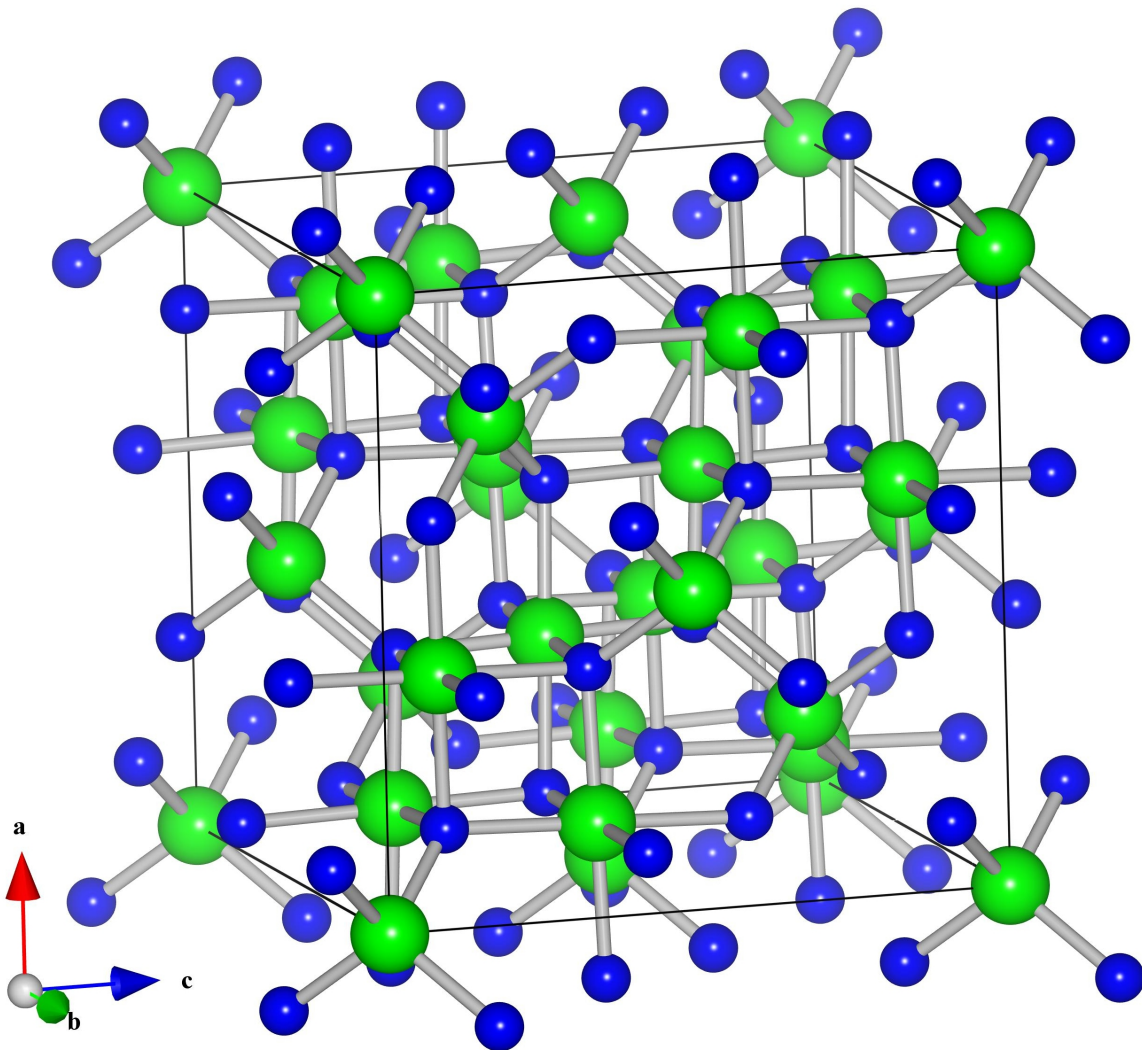


Abbildung 3.3: Spinell- oder γ -Si₃N₄ hat ein kubisches Kristallsystem mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Nummer 227).

⁴Im Gegensatz zur allgemein üblichen Notationskonvention für β -Sialone – nämlich β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} – wird hier durch die Schreibweise mit x die Verwandtschaft zur Elternphase γ -Si₃N₄ hervorgehoben.

Die Bezeichnung Spinellstruktur leitet sich vom Mineral Spinell (MgAl_2O_4) ab. Die Spinellstruktur entspricht einem weitverbreiteten Strukturtyp, der die allgemeine chemische Formel AB_2X_4 hat. Bei diesem bezeichnen A und B zumeist zwei- bzw. dreiwertige Kationen und X ein Anion – meist Sauerstoff oder Schwefel⁵. Die Anionen bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung – also ein kubisch-flächenzentriertes Untergitter – in der die B-Kationen die Hälfte der im Untergitter vorhandenen Oktaederlücken besetzen und die A-Kationen ein Achtel aller Tetraederplätze einnehmen. Einige allgemeine Informationen über die Spinellstruktur sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1: Tabellarische Zusammenfassung einiger Daten zum Strukturtyp des Spinells.

Mineral Spinell	MgAl_2O_4
allgemeine Formel	AB_2X_4
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$ (Nr. 227)
Gitterkonstante	$a \sim 8,1 \text{ \AA}$
Formeleinheiten	8
Atome / EZ	56

Um ein fundierteres Bild der Spinellstruktur zu erhalten, können die Informationen der entsprechenden Raumgruppe in den *International Tables of Crystallography*^[47] herangezogen werden. In der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ sind mehrere Möglichkeiten gegeben, den Ursprung des Koordinatensystems für die fraktionellen Atomkoordinaten zu setzen. Entweder wird der Ursprung auf einen Punkt mit $\bar{4}3m$ -Symmetrie (*Origin choice 1* aus den *International Tables of Crystallography*), oder auf einen mit $\bar{3}m$ -Symmetrie (*Origin choice 2*) gesetzt, weiterhin kann der Ursprung auf einen besetzten oder einen unbesetzten Platz gelegt werden. Liegt der Ursprung auf einem besetzten Gitterpunkt mit $\bar{4}3m$ -Symmetrie, so wird die Lage der A-Kationen durch die Wyckoff-Lage 8a beschrieben und die der B-Kationen durch die Wyckoff-Lage 16d, während die Wyckoff-Lage 32e die Positionen der Anionen wiedergibt.

Die fraktionellen Atomkoordinaten der Wyckoff-Lage 32e (vgl. Tab. 3.2) sind nicht strikt durch die Symmetrie vorgegeben. Der freie Parameter, der die Position der Anionen beschreibt, wird mit u abgekürzt und in der Literatur gelegentlich als Spinell-Parameter bezeichnet^[48]. Je nach gewähltem Ursprung entspricht u – unter der Voraussetzung eines ideal kubisch dichtest gepackten Anionenuntergitters – entweder dem Wert $\frac{3}{8} = 0,375$ (*Origin choice 1*)

⁵Die Spinelle müssen nicht zwangsläufig aus zwei- und dreiwertigen Kationen gebildet werden.

Tabelle 3.2: Wyckoff-Positionen der (Spinell-)Einheitszelle.

Wyckoff-Atomlagen	<i>Origin choice 1</i>	<i>Origin choice 2</i>
	Ursprung auf $\bar{4}3m$	Ursprung auf $\bar{3}m$
8a	(0,0,0) = (Mg / A ²⁺)	$(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$ = freie Tetraederlücke
16d	$(\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8})$ = (Al / B ³⁺)	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ = freie Oktaederlücke
32e	(x,x,x) mit $x \sim \frac{3}{8}$ = (O / X ²⁻)	(x,x,x) mit $x \sim \frac{3}{4}$ = (O / X ²⁻)

oder $\frac{3}{4} = 0,75$ (*Origin choice 2*). Normalerweise befinden sich die Anionen in den über 100 bekannten Spinellen jedoch nicht exakt an diesen Positionen; sie weisen eine geringe Abweichung δ zu diesen Idealpositionen auf. Dadurch ergeben sich zwangsweise wichtige kristallographische Änderungen, denn diese Abweichungen setzen sich in Änderungen der Bindungslängen, der Bindungswinkel, der Volumina von Zwischengitterplätzen und in der Symmetrie von Koordinationspolyedern fort. Von den Änderungen sind nicht zwangsläufig alle Bindungsabstände betroffen, so bleiben die A–A-, B–B- und A–B-Bindungsabstände bei Änderungen von u konstant. Sickafus *et al.* führten die Auswirkungen durch Änderungen des Parameters u auf alle vorkommenden Bindungen sowie die anderen oben genannten Parameter in ihrer Veröffentlichung^[48] dazu auf.

Anhand der generellen Formel AB₂X₄ wird deutlich, dass der Großteil der Spinelle zwei unterschiedliche Kationenspezies aufweist. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, die Kationen unterschiedlich auf A- und B-Plätze zu verteilen. Daher kann γ -Si₃N₄ bei genauerer Betrachtung auch als Si^{tet}[Si^{oct}]₂N₄ dargestellt werden. Durch die Möglichkeit der Kationenunordnung können normale, inverse und intermediäre⁶ Spinelltypen vorkommen. Diese können allgemein durch folgenden Ausdruck dargestellt werden:

$$[A_{1-i}B_i]^{tet}[A_{\frac{i}{2}}B_{\frac{2-i}{2}}]^{oct}_2X_4 \quad (3.1)$$

Der Parameter i wird Inversionsparameter genannt; er gibt den Anteil der durch Majoritätsionen besetzten A-Plätze an. Für normale Spinelle ist $i = 0$, daraus folgt A^{tet}[B^{oct}]₂N₄. Natürlich

⁶Das Konzept der normalen, inversen und intermediären Spinelle stammt von Verwey und Heilmann^[49].

vorkommender Spinell weist einen Inversionsparameter von fast 0 auf. Dabei liegt keine bzw. nur ein sehr geringer Grad an Kationenunordnung vor, während die volle Inversion – also $i = 1$ – $\text{B}^{tet}[\text{AB}^{oct}]\text{N}_4$ ergibt. Für $i = \frac{2}{3}$ ergibt sich eine statistische Verteilung der Kationen. Solange sich die Kationen zufällig auf die Oktaederlücken verteilen, bleibt die Symmetrie – und somit Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ – erhalten. Wenn aber eine Bevorzugung bestimmter Kationen für eine ausgezeichnete Lage vorherrscht, wird dadurch die Symmetrie verringert und es kommt zur Ausbildung von Überstrukturen.

Somit hat jede Spinellstruktur minimal drei Freiheitsgrade, die auf der Suche nach der jeweiligen Gleichgewichtsstruktur beeinflusst werden können: den Spinellparameter u , den Inversionsparameter i und die Gitterkonstante a_0 . Durch die Möglichkeit der Variation von a_0 und u kann die Spinellstruktur eine Vielzahl unterschiedlicher Kationen beherbergen: u verändert sich primär wie die Radienverhältnisse der A- und B-Kationen. Somit können die Bindungslängen der A- und B-Kationen so lange über u variiert werden, bis die Kationen optimal in ihre jeweiligen Lücken passen.

$$u \sim \frac{r(A)}{r(B)} \quad \text{bzw.} \quad \frac{r(B)}{r(A)} \quad (3.2)$$

Ähnliches gilt für den Gitterparameter a_0 , denn dieser verändert sich wie das Mittel aus den A- und B-Platz-Kationenradien.

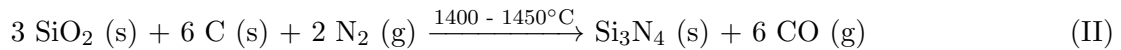
$$a_0 \sim 0,33 \cdot r(A) + 0,67 \cdot r(B) \quad (3.3)$$

3.1.3 Synthese

Es sind einige Synthesemethoden zur Darstellung von Si_3N_4 bekannt, von denen die älteste die direkte Nitridierung (vgl. Gl. I) ist, die durch Henri Saint-Claire Deville und Friedrich Wöhler schon 1857 berichtet wurde.



Etwa 30 Jahre später wurde ein deutsches Patent zur carbothermischen Nitridierung (vgl. Gl. II) durch H. Melner^[50] angemeldet.



Bei beiden Verfahren entsteht eine Mischung aus α -Si₃N₄ und β -Si₃N₄. Außerdem wird noch die Diimidsynthese⁷ angewendet, und zur Abscheidung von dünnen Schichten wird die chemische Gasphasenabscheidung (CVD: *chemical vapor deposition*) als Verfahren eingesetzt. Si₃N₄ schmilzt nicht, es zersetzt sich an Luft bei etwa 1880°C nach folgender Gleichung:



Unter diesen Bedingungen ist Silicium stark flüchtig.

3.1.4 Verarbeitung

Der große Nachteil von Siliciumnitrid liegt in seiner schlechten Verarbeitbarkeit. Die äußerst geringe Selbstdiffusion dieses Materials verhindert ein Dichtsintern durch bloßes Erhitzen. Um trotz dieser Widrigkeiten zu Formkörpern zu gelangen, sind zwei Formgebungsverfahren besonders geeignet:

Um reaktionsgebundenes Si₃N₄ herzustellen, werden vorkompaktierte Siliciumpulver geformt und bei ca. 1400°C in molekularem Stickstoff nitridiert. Dabei wird unter Beibehaltung der Form eine Mischung aus α -Si₃N₄ und β -Si₃N₄ erhalten. Damit lassen sich Formkörper mit komplexeren Dimensionen realisieren, es muss jedoch eine Porosität von etwa 25% und damit eine verhältnismäßig geringe Festigkeit in Kauf genommen werden. Ein Vorteil dieses Verfahrens hingegen ist die große Maßgenauigkeit, da die Dimensionen des Grünkörpers während des Reaktionssinterns praktisch erhalten bleiben und somit der kostenintensive Schritt der Nachbearbeitung des Werkstücks mit Diamantwerkzeugen weitgehend überflüssig wird.

Das zweite Formgebungsverfahren geht ebenfalls von pulverförmigem Silicium aus, welches zu Si₃N₄ nitridiert wird, allerdings unter Zuhilfenahme eines geeigneten Sinterhilfsmittels – bis zu 10 Gew.-% MgO, Al₂O₃, B₂O₃ oder eines Seltenerdoxids wie z. B. Y₂O₃. Silicium und

⁷Bei der Diimidsynthese wird als Produkt amorphes Si₃N₄ erhalten, welches noch bei 1400-1500°C nachbehandelt werden muss, um auszukristallisieren.

Sinterhilfsmittel werden in einem Graphittiegel bei 1700-1800°C und bei Drücken bis zu 30 MPa – gegebenenfalls noch unter Stickstofffluss – heißgepresst. Dadurch entstehen dichtgesinterte Siliciumnitridkeramiken, die eine sehr hohe Festigkeit aufweisen. Weiterhin zeichnen sich diese Keramiken durch ihre hervorragenden tribologischen und ihre Abrasionseigenschaften aus. Für gesintertes Si_3N_4 besteht ein Nachteil in einer amorphen Glasphase, die sich an den Korngrenzen bildet und die Kriech- und Hochtemperaturfestigkeit sowie die Korrosionsbeständigkeit drastisch verringert. Andererseits kann die Ausbildung einer refraktären Glasphase durchaus gewünscht sein, so kann bei der Verwendung von z. B. Y_2O_3 die Einsatztemperatur auf etwa 1300°C gesteigert werden. Durch eine gezielte Umkristallisation können derartige Keramiken außerdem erheblich verstärkt werden, dabei wird durch geeignete Temperatursteuerung das Wachstum stangenförmiger β - Si_3N_4 -Kristallite begünstigt. In Kombination mit enger Korngrößenverteilung und kleinen Korngrößen erhöht die Ausbildung eines über stäbchenförmige Kristallite vernetzten Gefüges die Biegefestigkeit über den Betrag derjenigen von Siliciumcarbid und Borcarbid und macht Si_3N_4 so zu einer der Keramiken mit den höchsten Festigkeiten.

Somit existieren aus konstruktionstechnischer Sicht zwei deutlich unterschiedliche Werkstoffe mit entsprechend verschiedenen Anwendungsprofilen (vgl. Abb. 3.4). Beide Werkstoffe werden aber durch ihre intrinsischen Eigenschaften vereint – Feuerbeständigkeit, gute Thermoschockbeständigkeit und sehr gute chemische Beständigkeit.

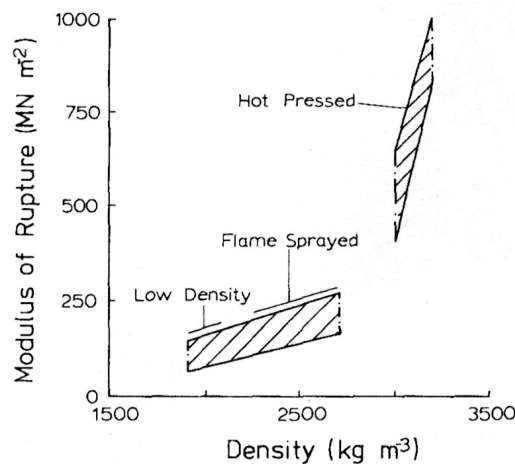


Abbildung 3.4: Ein Vergleich der Festigkeit und Dichte verschieden hergestellter Si_3N_4 -Keramiken. Die höchsten Dichten und Festigkeiten können nur durch Heißpressen erreicht werden, sind dann aber auf einfache geometrische Formen beschränkt und kostspielig. Hingegen weisen die einfach herstellbaren, reaktionsgebundenen Produkte für viele Anwendungen nicht mehr die notwendige Festigkeit auf und sind außerdem aufgrund ihrer größeren Oberfläche gegenüber den dichtgesinterten Si_3N_4 -Keramiken anfälliger für Oxidation. Quelle: [51]

3.2 β -Sialon

Über ein Jahrhundert nach der Entdeckung des Siliciumnitrids (1971) wurde bei der Untersuchung der Löslichkeit verschiedener Oxide in Nitriden von zwei Forschungsgruppen⁸, nämlich die um K. H. Jack und W. I. Wilson^[52] sowie diejenige um Y. Oyama und O. Kamigoto^[53], unabhängig voneinander entdeckt, dass diese Verbindung in der Lage ist, mit einigen Oxiden eine feste Lösung einzugehen. Diese Arbeiten berichten unter anderem auch über die Löslichkeit von Al_2O_3 in $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ und erkannten die gleichzeitig stattfindende Substitution von Anionen- und Kationenpaaren (Sauerstoff gegen Stickstoff sowie Aluminium gegen Silicium). Die daraus entstandene feste Lösung wurde mit Sialon, einem Akronym für das System Si–Al–O–N, bezeichnet. In Anlehnung an das isostrukturelle $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ wurde diese feste Lösung später als $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ bezeichnet. Analog dazu existiert α -Sialon, welches allgemein durch die Summenformel $\text{M}_{m/v}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ ausgedrückt werden kann. (M) symbolisiert hier ein Element der Valenz v wie Li, Ca, Y oder viele der Seltenerdmetalle; m und n verändern sich mit dem Element (M) und der Temperatur. α -Sialon ist isostrukturell zu $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, jedoch kommt es im Gegensatz zu β -Sialon nicht zur Ausbildung einer lückenlosen Mischkristallreihe mit $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

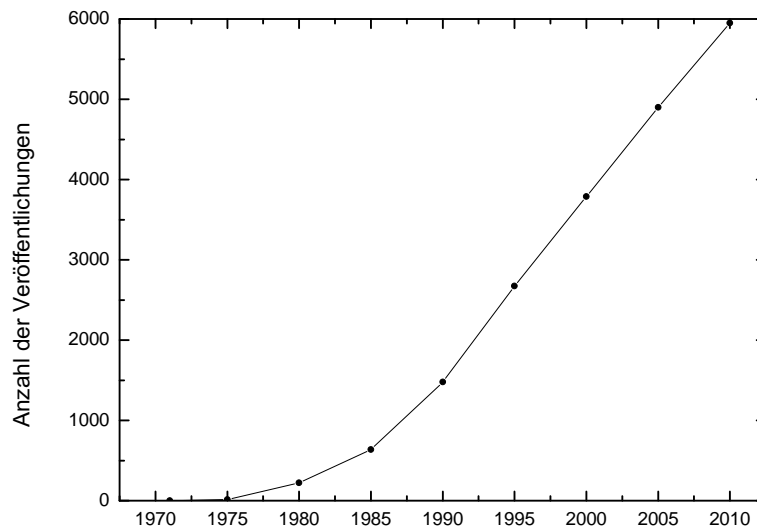


Abbildung 3.5: Anzahl der Publikationen zum Thema Sialon seit dessen Entdeckung in Fünfjahresschritten, nach einer Literaturrecherche mit dem Suchbegriff „Sialon“. Bis zum heutigen Zeitpunkt ist ein stetiger Zuwachs an Publikationen zu verzeichnen. Der Anstieg seit dem Jahre 1985 ist nahezu konstant und beweist das ungebrochene Interesse an diesem System.

⁸ *The Wolfson Research Group for High-Strength Materials* der Universität Newcastle upon Tyne, England und die Gruppe der *Toyota Central Research and Development Laboratories* in Nagoya, Japan.

Die Wissenschaft widmete sich kontinuierlich der Erforschung von Sialonen und in den Jahren nach ihrer Entdeckung folgten zahlreiche Untersuchungen^[51,54-62]. Die gesteigerte Aufmerksamkeit (vgl. Abb. 3.5) begründete sich in der Aussicht, ein Material zur Verfügung zu haben, welches die hervorragende Thermoschockbeständigkeit von Siliciumnitrid mit einer ähnlich guten Sinterfähigkeit wie der des Aluminiumoxids verbände.

Ab 1980 wurde damit begonnen, die Sialone gründlicher zu charakterisieren, während parallel dazu die Synthesemethoden weiterentwickelt wurden. M. H. Lewis *et al.*^[63] untersuchten 1981 die mechanischen Eigenschaften von ein- und zweiphasigen β -Sialonen mittels Lasteindruckverfahren (Knoop und Vickers) mit anschließender Vermessung der Eindrücke mit optischer und Elektronenmikroskopie. Die Synthese war zu diesem Zeitpunkt noch darauf beschränkt, die der gewünschten Stöchiometrie entsprechenden Pulvereinwaagen heiß-isostatisch⁹ zu pressen. In der Regel wurden dabei analog zu Si_3N_4 in geringen Mengen Sinterhilfsmittel wie z. B. MgO oder Y_2O_3 zugesetzt. Weil sich durch die Sinterhilfsmittel eine amorphe Glasphase an den Korngrenzen ausbildete, sind in oben genanntem Artikel „ein- und zweiphasige β -Sialone“ benannt. Trotz Zuhilfenahme von Sinterhilfsmitteln¹⁰ konnte kein dichtgesinterter Körper hergestellt werden; so wurde z. B. unter Zuhilfenahme von 1 Gew.-% Y_2O_3 nur eine theoretische Dichte von ca. 95% erreicht. Die weitergehende Charakterisierung von derartigen Werkstoffen – insbesondere von einphasigen und nicht zuletzt bezüglich ihrer Anwendbarkeit als Strukturwerkstoff – benötigte also neue Syntheseverfahren.

Dieses wurde 1989 von Thommy Ekström *et al.*^[64] beschrieben. Ihr Verfahren führte im Gegensatz zu dem vorher genannten zu fast dichtgesinterten (99,2 - 99,9% der theoretischen Dichte), einphasigen β -Sialonen. Bei diesem Verfahren wurden die Probenmengen der entsprechenden Pulver (hier: β - Si_3N_4 , AlN und Al_2O_3) mit Propanol und einem Presszusatz sorgfältig über einen Zeitraum von 16 h in einer Schüttelmühle mit Sialonmahlkugeln durchmischt. Bei der Berechnung der Einwaagen wurde der Sauerstoffanteil der Nitridpulver berücksichtigt und entsprechend kompensiert. Nach der Trocknung des Pulvers wurde dieses bei 125 MPa warmgepresst und anschließend einem Kalzinierungsschritt (600°C unter Wasserstofffluss) unterzogen, um das Lösungsmittel sowie den Presszusatz zu entfernen. Der so entstandene Grünkörper wurde in einer Glaskapsel in der HIP bei 1825°C unter Argonfluss bei einem Druck von 200 MPa eine Stunde lang gesintert. Zu Vergleichszwecken wurden einige Proben mit der bisher üblichen Methode hergestellt; zudem wurden Proben sowohl mit einem geringen Zusatz Y_2O_3 als auch welche ohne Zusatz produziert. Insgesamt wurden zehn Proben mit

⁹HIP: Heiß-isostatische Presse.

¹⁰Die Sinterhilfsmittel müssen aufgrund der Korngrenzphasenbildung möglichst spärlich eingesetzt werden.

unterschiedlichem Substitutionsgehalt z hergestellt ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$) und unter anderem einer röntgenographischen Untersuchung unterzogen. So konnte der lineare Zusammenhang zwischen den (hexagonalen) Gitterparametern a und c und dem Substitutionsgrad z hergestellt werden, der heute noch im Umkehrschluss dafür verwendet wird, über die Messung der Gitterparameter den Substitutionsgrad z zu verifizieren:

$$a_0 [\text{\AA}] = 7,603(6) + 0,0296(4) \cdot z \quad (3.4)$$

$$c_0 [\text{\AA}] = 2,907(8) + 0,0255(6) \cdot z \quad (3.5)$$

Die Untersuchungen, die schon von Lewis *et al.* durchgeführt wurden, konnten durch Ekströms Methode jetzt an wirklich einphasigen, dicht gesinterten β -Sialonen wiederholt und mit den konventionell hergestellten Proben verglichen werden. Der Einfluss des Sinterhilfsmittels bzw. der glasartigen Korngrenzphase ist den Ergebnissen direkt entnehmbar. So liegen die Härtewerte (HV 10) der Proben mit 1 Gew.-% Y_2O_3 aufgrund der weicheren Glasphase durchweg unter denen der einphasigen Proben, während der Einfluss des Y_2O_3 auf die Bruchzähigkeit aufgrund von Rissumlenkung an den Korngrenzen einen deutlich verbesserten Wert für K_{Ic} , den kritischen Spannungsintensitätsfaktor, nach sich zieht (vgl. Abb. 3.6).

Daraufhin führten intensivere Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften dazu, über die Mikrostruktur der β -Sialonkeramiken Einfluss auf deren mechanische Eigenschaften zu nehmen. Die Analyse von regulär hergestellten β -Sialonkeramiken zeigte, dass diese wesentlich durch die Pulverbestandteile beeinflusst werden. So konnte in einer Studie von Kishi *et al.* [65] nachgewiesen werden, dass intrinsische Defekte für den Bruch in Dreipunktbiegeversuchen verantwortlich sind. In diesem Fall waren große Al_2O_3 -Körner, die sich zu Clustern zusammenlagerten, dafür verantwortlich, dass ein inhomogenes Gefüge ausgebildet wurde. Über einen anderen Syntheseansatz – nämlich die Sprühtrocknung von α - Si_3N_4 und $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ (Aluminiumisopropoxid) – konnte dann ein homogeneres Gefüge hergestellt werden. Das führte zu einer Verbesserung der mechanischen Kennwerte des Werkstoffs [66].

Der Ansatz, über die Steuerung der Mikrostruktur gezielt bestimmte Eigenschaften zu verstärken bzw. abzuschwächen, wurde konsequent weiterverfolgt. So wurde durch Lewis [67] ein Bericht verfasst, in dem detailliert beschrieben wird, wie die Mikrostrukturen von β -Sialon, α -Sialon sowie die von zweiphasigem (mit Sinterhilfsmitteln hergestelltem) β -Sialon die

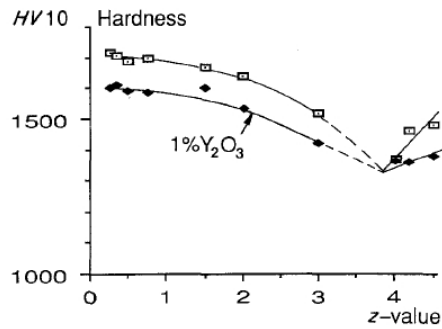


Figure 7 The measured Vickers hardness with a 98 N load (HV_{10}) as a function of the z -value for the β -sialon phase, with and without 1% Y_2O_3 addition.

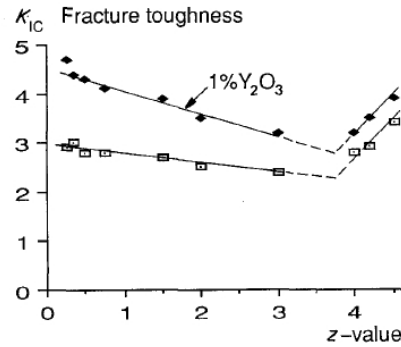


Figure 8 Measured indentation fracture toughness values (K_{IC}) plotted as a function of the composition (z -value) of the β -sialon, with and without 1% Y_2O_3 .

(a)

(b)

Abbildung 3.6: (a) Auftragung der ermittelten Vickershärte (HV_{10}) als Funktion des Substitutionsgehaltes z jeweils mit und ohne Zugabe des Sinterhilfsmittels Y_2O_3 . (b) Auftragung der Bruchzähigkeit (K_{IC}) als Funktion des Substitutionsgehaltes z jeweils mit und ohne Zugabe des Sinterhilfsmittels Y_2O_3 . In beiden Fällen ist ein Minimum im interpolierten Verlauf bei $z \approx 3,8$ zu erkennen^[64].

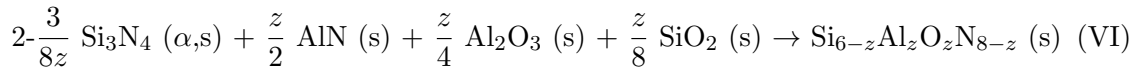
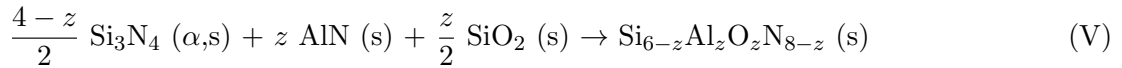
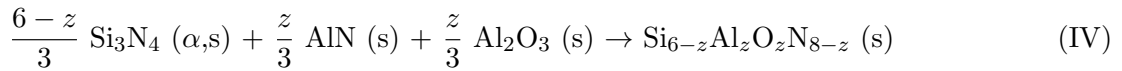
thermomechanischen Eigenschaften beeinflussen¹¹. Die geringen Unterschiede der Si-N- und Al-O-Bindungslängen (1,74 Å bzw. 1,75 Å) wurden bis dahin zumeist als Erklärung für die hohe Löslichkeit von Al_2O_3 in β - Si_3N_4 herangezogen. Dies impliziert aber eine Bevorzugung von Si-N- und Al-O-Bindungen, die mit Diffraktionsmethoden nicht bestätigt werden konnte. Diese Bevorzugung wurde jedoch durch Smith^[68] 1992 mit Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie (*Magic angle spinning nuclear magnetic resonance*, MAS-NMR) an ^{29}Si nachgewiesen.

Die elastischen Eigenschaften sowie die Vickers- und Knoop-Härte und Bruchzähigkeit wurden durch Piekarczyk *et al.*^[69] für β -Sialone mit unterschiedlichen z -Gealten ($z = 0, 1, 2, 3, 4$) ermittelt. Diese wurden drucklos bei 1600°C mit variierender Sinterzeit gesintert. Die erhaltenen Proben wurden zu Biegestäbchen verarbeitet, um anschließend die elastischen Konstanten (E , G , ν) mit Ultraschall zu ermitteln. Elastizitäts- und Schermodul nehmen demnach mit steigendem Substitutionsgehalt z ab, während in gleichem Maße die Poissonzahl zunimmt. Beides wird mit dem „Zulegieren“ von Al_2O_3 erklärt, welches die Gitterkonstanten anwachsen und dadurch die Bindungsstärke geringer werden lässt. Sowohl Härte als auch Bruchzähigkeit nehmen von $z = 0 \rightarrow 1$ zuerst zu, danach mit steigendem z langsam ab.

¹¹Im Rahmen dieser Veröffentlichung wurden auch Sialon-Matrix-Komposite wie TiN/Sialon und TiB₂/Sialon untersucht.

Xu *et al.*^[70] stellten bei der Untersuchung des Oxidationsverhaltens des Systems SiC-AlN fest, dass β -Sialon als intermediäres Oxidationsprodukt auftritt. Mit XRD konnte die Phasenabfolge während der stufenweise ablaufenden Dekomposition nachgewiesen werden. Während in der ersten Phase SiC-AlN partiell zu β -Sialon und Graphit oxidiert wurde, kam es in der zweiten Phase zur Oxidation von β -Sialon zu Cristobalit (SiO_2) und Mullit ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$).

Die Thermochemie von sechs unterschiedlichen β -Sialonen ($z = 0,46; 1,00; 1,99; 2,83; 3,13; 3,60$) wurde durch Liang *et al.*^[71] mittels Hochtemperatur-Kalorimetrie untersucht. Dabei wurden die Standardbildungsenthalpien für verschiedene Syntheserouten festgestellt (vgl. Gleichungen IV, V und VI), für sowohl aus den Elementen als auch aus den binären Oxiden und Nitriden synthetisiertes β -Sialon.



Für die oben genannten Routen zur Herstellung von β -Sialon wurden immer exotherme Enthalpiewerte festgestellt, was bedeutet, dass die β -Sialone gegenüber den Pulvermischungen thermodynamisch stabil sind. Die Bildungsenthalpien nehmen in dieser Reihenfolge zu: Gleichung IV ($-92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) < Gleichung VI ($-116,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) < Gleichung V ($-189,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die fast doppelt so hohe Enthalpie der durch Gleichung V beschriebenen Reaktion gegenüber der durch Gleichung IV beschriebenen Reaktion legt eine signifikant höhere thermodynamische Triebkraft für diesen Prozess nahe. In anderen Worten ausgedrückt sei die Synthese von β -Sialon auf diesem Wege (Verwendung von Si_3N_4 -, AlN- und SiO_2 -Pulvern als Edukte) schneller durchzuführen, weil dabei mehr Wärme freigesetzt werde.

Da im Laufe der Zeit sehr viele (auch) bedeutungsgleiche Bezeichnungen für die mannigfaltig im System Si-Al-O-N vorkommenden Phasen benutzt wurden, veröffentlichte die *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) im Jahr 1999 Richtlinien zur Benennung der Phasen in diesem System (^[72] bzw. deutsche Übersetzung^[73]).

In den nachfolgenden Jahren galt das Interesse hauptsächlich der Suche neuer Synthesewege oder diese durch Vor- oder Nachbehandlung weiter zu optimieren. Durch Li *et al.*^[74] wurde 2003 ein Prozess beschrieben, der nanoskaliges β -Sialon über eine Sol-Gel-Methode liefert. Bereits kurze Zeit später wurde ein anderes Verfahren durch Liu *et al.*^[75] vorgestellt, mit dem das Mineral Kaolin¹² durch carbothermische Nitridierung in β -Sialon überführt werden kann. Zhang *et al.*^[76] haben die Technologie des reaktionsgebundenen Aluminiumoxids (*reaction bonding of aluminum oxide*, RBAO) an die Herstellung dichter β -Sialonkeramiken adaptiert. Dabei wird Al in metallischer Form verwendet, um dem Grünkörper eine höhere mechanische Stabilität zu verleihen und dadurch die Formgebung zu vereinfachen.

Der Einsatz von hochenergetischen mechanischen Mühlen und anschließendem Plasmasintern führte zu β -Sialon-Nanokeramiken^[77]. Ähnliches wurde von MacKenzie *et al.*^[78] berichtet; sie mischten Halloysit¹³ mit Kohlenstoff für verschiedene Zeiträume in einer Planetenkugelmühle und unterzogen diese Mischung einer carbothermischen Reduzierung und Nitridierung. Die mechanochemische Aktivierung der Präkursoren durch den Mahlvorgang bewirkte ein Herabsinken der notwendigen Sintertemperatur um etwa 100°C (auf etwa 1330-1400°C), wenn der Mahlvorgang wenigstens zwölf Stunden dauerte.

Die Druckabhängigkeit (Hugoniot-EoS) von β -Sialon wurde von Sekine *et al.*^[79] mit mehreren Schockwellenversuchen bis zu 120 GPa untersucht. Dabei wurde ab Drücken von 32 GPa die Umwandlung in die Spinellphase beobachtet. Es wurde ein systematischer Vergleich mit anderen Hochdruckphasen, die einen Spinellübergang aufweisen, angefertigt. Danach könnte auch bei β -Sialon eine Post-Spinellphase (CaTi₂O₄-Typ) bei noch höheren Drücken vorkommen.

3.3 Verwandte Systeme

Das System Si-Al-O-N kann als quasi-ternäres System aufgefasst werden, welches sich aus den Komponenten Si₃N₄, AlN, Al₂O₃ sowie SiO₂ zusammensetzt. Eine Darstellung als isothermer Schnitt durch das Phasendiagramm bei 1700–1730°C ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Von den einzelnen Komponenten ist Si₃N₄ (bezogen auf diese Arbeit) bei weitem die bedeutendste, weil der überwiegende Anteil der Eigenschaften maßgeblich durch das „Elternsystem“ beeinflusst wird. Aufgrund dieser immensen Bedeutung wurde Si₃N₄ bereits ein eigener Abschnitt gewidmet, um die Eigenschaften – insbesondere die strukturellen – detailliert erläutern zu können. Si₃N₄ stellt somit die Basis für das Verständnis des β -Sialons dar, welches begriffen werden

¹²Kaolin ist ein kostengünstiger Rohstoff (Tonmineral), der zu etwa einem Drittel aus Aluminiumoxid und zu etwa der Hälfte aus SiO₂ besteht, der Rest sind verschiedene natürlich vorkommende Oxide.

¹³Ein natürlich vorkommendes Tonmineral mit der ungefähren Zusammensetzung Al₂O₃:SiO₂ = 1:1.

muss, um dessen Umwandlung in die Hochdruckphase γ -Sialon wissenschaftlich nachvollziehen zu können.

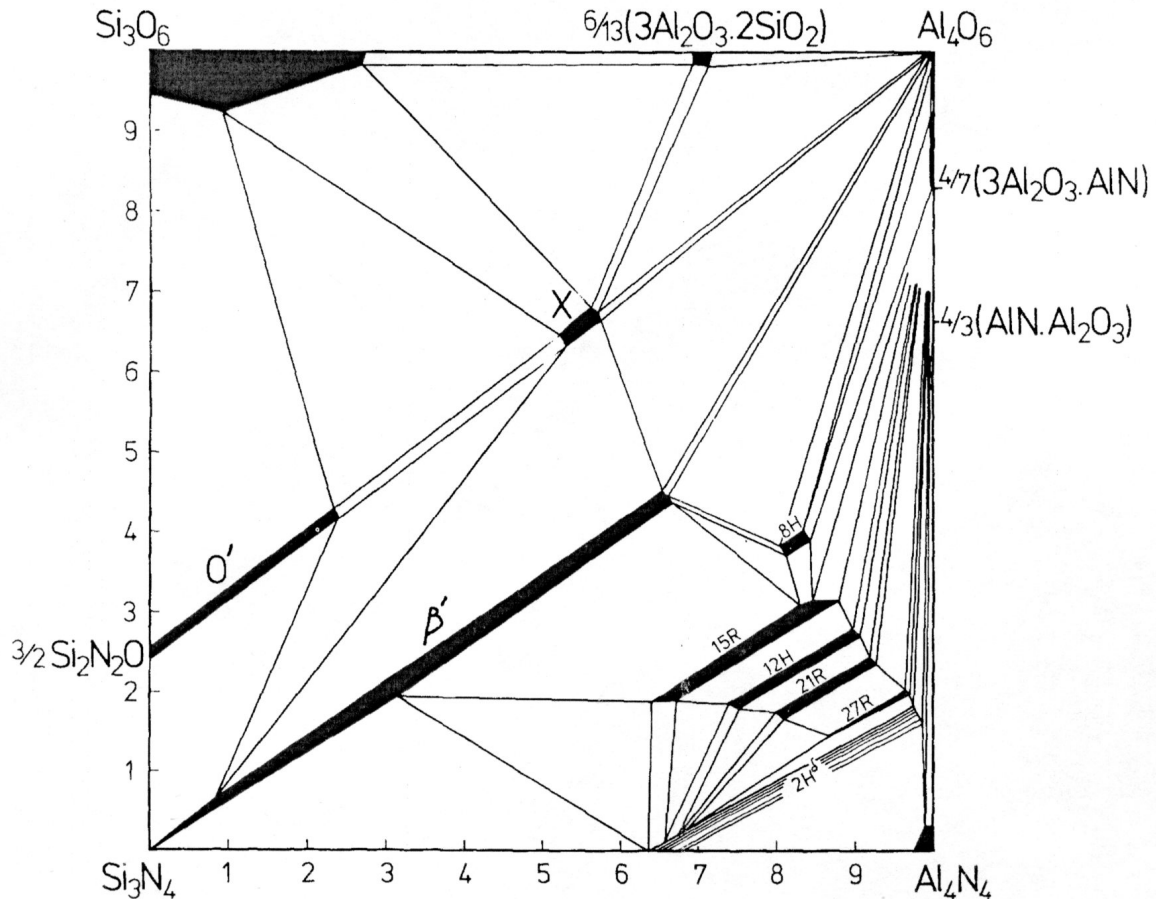


Abbildung 3.7: Isothermer Schnitt durch das Phasendiagramm des Systems Si-Al-O-N nach [51]

Neben dem Stabilitätsbereich für β -Sialone – im Diagramm mit dem veralteten Symbol β' gekennzeichnet – sind die Stabilitätsbereiche einiger anderer prominenter Phasen in diesem System ablesbar. Als O-Phasen¹⁴ werden (heute) Mischkristalle einer bestimmten Zusammensetzung benannt: $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$ mit $x = 0-0,3$. Die Phase mit $x = 0$, also Si_2ON_2 , wird manchmal als O'-Phase bezeichnet. Die X-Phase ist eine Sialonphase mit der ungefähren Stöchiometrie $\text{Si}_{10}\text{Al}_{15}\text{O}_{32}\text{N}_7$, deren genaue Zusammensetzung und Struktur unbekannt ist. Neben Mullit ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$) sind auch Sialon-Polymorphe stabil, die mit ihren jeweiligen Ramsdellsymbolen¹⁵ gekennzeichnet sind. Diese Schichtstrukturen sind von den jeweiligen AlN-Strukturen abgeleitet und werden durch die allgemeine Zusammensetzung M_mX_{m+1}

¹⁴Im Diagramm sind diese mit dem in älteren Publikationen üblichen O' gekennzeichnet.

¹⁵Die vorangestellte Zahl im Ramsdellsymbol gibt an, nach welcher Anzahl unterschiedlicher Schichten sich die Struktur wiederholt. Der Buchstabe kennzeichnet das Kristallsystem: H: hexagonal, R: rhomboedrisch.

beschrieben, wobei M Aluminium oder Silicium und X Stickstoff oder Sauerstoff entspricht. Verbindungen dieser Art sind für $m = 4, 5, 6, 7, 9$ und 11 bekannt; das entspricht den Ramsdellsymbolen 8H, 15R, 12H, 21R, 27R und 2H^δ.

Zusätzlich zu den vier „Grundbausteinen“ Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 und SiO_2 sowie den oben genannten Phasen, die im isothermen Schnitt des Phasendiagramms auftreten, ist noch die Gruppe der Alone als nahe Verwandte zu nennen. In den 1970er Jahren wurde in Japan, den Vereinigten Staaten von Amerika und Frankreich etwa zeitgleich entdeckt, dass die Zugabe von Stickstoff in Al_2O_3 eine neue Spinellphase entstehen lässt. Die Forschung an Alonen profitierte von der Arbeit, die an den Sialonen zur gleichen Zeit durch Y. Oyama in Japan^[53] und Professor Ken Jack in Großbritannien^[51,52,55–57,59] durchgeführt wurde. Viele der Erfahrungen mit dem Sialonsystem (Si_3N_4 –(SiO_2)– Al_2O_3 – AlN) konnten aufgrund der engen Verwandtschaft der beiden Systeme auf die Alone (Al_2O_3 – AlN) übertragen werden. Diese Verwandtschaft lässt sich auch strukturell begründen, denn beide Materialklassen sind in ihrer Hochdruckphase isostrukturell und weisen in etwa gleiche Zellparameter auf (vgl. Abb. 3.8).

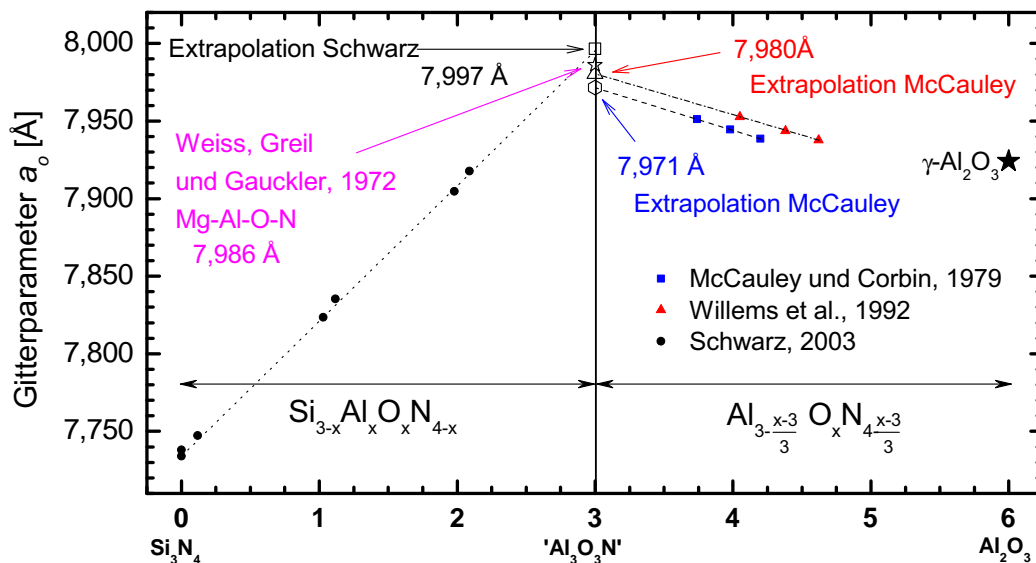


Abbildung 3.8: Vergleich der Gitterparameter von Materialien mit Spinellstruktur, die auf dem Si–Al–O–N–System basieren.

Die Substitution von Stickstoff in Aluminiumoxid bewirkt eine lokale Ladungsunausgeglichenheit am Stickstoff, welche durch einen Wechsel der Anionenkoordination von Aluminium von $+VI$ auf $+IV$ und den Einbau von Leerstellen ausgeglichen werden kann. Durch den Wechsel in der Koordination wiederum wird die Korund-abgeleitete Phase näher an eine Spinellstruktur bewegt, in der die Kationen sowohl tetraedrische wie auch oktaedrische Koordination einnehmen. Die Alon-Einheitszelle besteht aus acht Al-Kationen auf tetraedrischen Plätzen, 15

Al-Kationen und einer Leerstelle auf oktaedrischen Plätzen. Der Stabilitätsbereich der γ -Alone erstreckt sich nach experimentellen Berichten in etwa von $4,2 \leq y \leq 4,7^{16}$. Damit ergibt sich folgendes Bild (die hochgestellten römischen Zahlen repräsentieren die Koordinationszahl und das Kästchen \square eine Leerstelle):



In der Modellvorstellung wird von einer konstanten Anzahl an Kationen ausgegangen. Damit können die scheinbar nicht-stöchiometrischen Zusammensetzungen von Alon ($y=5$) und die der ϕ' -Phase ($y=2$) – die von vielen Experimentatoren berichtet wurden – beschrieben werden:



Die Alone stellen somit die Erweiterung der festen Lösung $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4 \dots \gamma\text{-Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{4-x}$ dar, deren Endglied theoretisch voll substituiert sein sollte ($x = 3$ bzw. $y = 8 \rightarrow \gamma\text{-Al}_3\text{O}_3\text{N}$), welches allerdings bisher noch nicht experimentell nachgewiesen werden konnte. Es gibt zwar einen Datenbankeintrag der *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) zu „ $\gamma\text{-Al}_3\text{O}_3\text{N}$ “ des *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), jedoch wird in der betreffenden Arbeit^[80] keine Verifizierung der (angenommenen) Zusammensetzung vorgenommen. Aus Sicht der Experimentatoren wäre es wünschenswert, eine ähnlich einfache Methode benutzen zu können, um über die Messung der Gitterkonstanten die exakte Zusammensetzung zu bestimmen – wie bei den β -Sialonen (vgl. Gleichungen 3.4 und 3.5), deren Stabilitätsbereich bei Substitutionsgehalten von $x \sim 2,1$ endet. Allerdings fällt beim Vergleich der Daten für Alone in Abbildung 3.8 ein systematischer Unterschied der Daten verschiedener Autoren auf. Werden die Daten für die jeweilige Messreihe auf den Wert des hypothetischen $\gamma\text{-Al}_3\text{O}_3\text{N}$ extrapoliert, so fallen diese Werte nicht in einem Punkt zusammen, wie es eigentlich der Fall sein sollte.

¹⁶Bezogen auf die von γ -Sialon ausgehende, auf γ -Alon erweiterte Notation aus Abb. 3.8

3.4 γ - oder Spinellsialon

3.4.1 Experimentelle Arbeiten

Der erste Bericht über eine Hochdruckphase des Sialons mit Spinellstruktur stammt aus dem Jahre 2001 und wurde von der Gruppe um Toshimori Sekine aus dem *Advanced Materials Laboratory* des *National Institute for Materials Science* (NIMS) in Tsukuba, Japan^[35] verfasst. Sekine verwendete β -Sialone ($z = 1,8$ und $2,8$) in einem Schockwellenexperiment (*flyer-plate*) und erhielt Sialonphasen mit Spinellstruktur und zusätzlich hohen Anteilen an amorphem Material. Die Produkte enthielten größtenteils Nanokristalle, deren Korngrößen kleiner als 30 nm waren. Um den hohen amorphen Anteil sowie das in großen Mengen zugesetzte Cu-Pulver (zur Abführung der Hitze) von der Probe zu trennen, wurde die Probe mit HNO_3 ausgewaschen. Die erhaltenen (angereicherten) Pulver wurden mit XRD sowie ^{29}Si -MAS-NMR untersucht. Durch die geringe Kristallitgröße war die Qualität der Diffraktogramme schlecht, trotzdem war es möglich, die Spinellstruktur zuzuordnen. Zudem konnte der Nachweis erbracht werden, dass vom ursprünglich eingesetzten β -Sialon keine Reflexe mehr zu verzeichnen waren. Es wurden auch keine weiteren Phasen mit XRD detektiert. Die ^{29}Si -MAS-NMR-Untersuchungen zeigten die Anwesenheit von SiN_4 -, SiN_6 - und AlO_6 -Struktureinheiten, wobei die oktaedrischen Koordinationen deutliche Hinweise auf die Existenz eines Spinells darstellten.

Es bleibt anzumerken, dass bereits ein halbes Jahr früher Spinellsialon in einem Multi-Anvil-Experiment^[81] gefunden wurde. Zu diesem Zeitpunkt wurde darüber allerdings noch nicht berichtet, sondern erst etwa ein Jahr später – nachdem die vorläufigen Ergebnisse durch weitere Experimente abgesichert worden waren – auf deutsch^[36] bzw. auf englisch in der Internationalen Edition^[37]. Weiterhin wurde das Verfahren zur Herstellung von γ -Sialon in der Multi-Anvil-Pressen patentiert^[82]. Die aus zusätzlichen Multi-Anvil-Experimenten erhaltene Spinellphase konnte mittels XRD und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (*high resolution transmission electron microscopy*, HR-TEM) bestätigt werden. Für die Multi-Anvil-Versuche wurden dichte β -Sialon-Massivproben (mit $z = 2,0 \rightarrow \text{Si}_2\text{AlON}_3$) verwendet¹⁷. Durch Vergleiche mit anderen Spinellen wurde die Vermutung aufgestellt, dass es sich hierbei um eine inverse Spinellmodifikation (vgl. Abschnitt 3.1.2) handele. Weiterhin wurde angenommen, dass analog zu β -Sialon eine lineare Beziehung zwischen dem Gitterparameter a_0 und dem Substitutionsgehalt z bestehe (vgl. Gleichungen 3.4 und 3.5). Die Härte der erhaltenen Zusammensetzungen wurde über Vickerseindrücke bestimmt. Zusätzlich wurde Ramanspektro-

¹⁷In den genannten Veröffentlichungen geht es lediglich um Spinellsialon mit $z = 2,0$, später wurden auch Proben mit $z = 2,1$; $4,0$ und $4,2$ hergestellt.

skopie an den Proben durchgeführt. Spinell-Sialon zeigte vier verschiedene Ramanbanden, die allesamt eine hohe Halbwertsbreite aufwiesen.

In einer Zusammenarbeit mit James E. Lowther (*University of the Witwatersrand*, Südafrika) wurden einige dieser Ergebnisse zusammengefasst und erweitert. In einem theoretischen Teil wurde ermittelt, ob die normale oder inverse Spinellmodifikation energetisch günstiger sei und im Rahmen der *Proceedings Silicondays* vorgestellt^[83]. Die zuvor angenommene Analogie bezüglich der Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Substitutionsgehalt konnte für vier verschiedene eigene Zusammensetzungen sowie die beiden durch Sekine *et al.*^[35] synthetisierten Proben hergeleitet werden. Die *ab-initio*-Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (*density functional theory*, DFT) ergaben eine unbeträchtlich geringere Energie für die teilweise invertierte Modifikation.

Im Jahre 2004 erschien ein Übersichtsartikel über die vergangenen 30 Jahre der Sialonforschung von Derek P. Thompson (*University of Newcastle upon Tyne*, England; ein Schüler von K. H. Jack)^[84], der die aktuellen Entwicklungen berücksichtigt und einen Ausblick auf die in Zukunft zu erwartenden Entwicklungen gibt. Rückblickend auf die vor etwa 45 Jahren begonnenen Forschungen im Bereich der sogenannten „Spezialkeramiken“ – also der binären Metalloxide, -nitride, -carbide, -boride und -silicide – behauptet Thompson, dass sich von diesen im Wesentlichen das Siliciumnitrid (und die Sialone als dessen Abkömmling) in der industriellen Anwendung durchsetzte. Aus dieser Gruppe gilt Si_3N_4 als das am besten erforschte und daher als das am besten verstandene System. Seine Fähigkeit, Al_2O_3 in sein Gitter aufzunehmen und somit eine verbesserte Sinterfähigkeit zu erhalten, verhalf dem Material – aufgrund seiner somit gewonnenen Flexibilität – zum Durchbruch. Die Möglichkeit, die Mikrostruktur gezielt einzustellen, führte zu α/β -Sialonkompositen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften. Seit der Entdeckung von $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ und der Entdeckung von γ -Sialon wenig später wurde auch deren systematische Untersuchung vorangetrieben. Die Fähigkeit von $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$, seine kubische Struktur bis zu Temperaturen oberhalb von 1400°C zu behalten, qualifiziert es für Anwendungen, in denen niedriger Verschleiß bei hohen Temperaturen eine Rolle spielt. Durch die Forschung an Sialonen wurde auch eine Suche nach anderen Strukturnitridkeramiken, die hohe mechanische Kennwerte und gute Temperaturbeständigkeit kombinieren, initiiert. Dabei wurden Phasen wie $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ oder $\text{Ln}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ gefunden, die allerdings nur schwer synthetisiert und/oder verdichtet werden können. Möglicherweise gelingt es mit dem bei den Sialonen angewendeten Prinzip – Austausch von Si durch Al und N durch O –, die Sinterfähigkeit analog zu den Sialonen zu verbessern und damit den Weg zur weiteren Anwendung solcher Materialien zu ebnen. Ein ähnliches Bild ergibt sich für Carbonitride

wie z. B. $\text{LnLn}'\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ mit $\text{Ln/Ln}'$ Seltenerdelementen. Der Autor schließt seinen Überblick damit, dass die Hochdrucksialone in großen Mengen hergestellt werden müssten, um ihr wahres Anwendungspotential zu erörtern.

3.4.2 Theoretische Arbeiten

Die Zusammenfassung der theoretischen Veröffentlichungen zum Spinell-Sialon werden nicht chronologisch eingereiht, sondern getrennt von den experimentellen Arbeiten besprochen, da sich diese zumeist mit der Berechnung der elektronischen Struktur des Materials auseinandersetzen. Die Weiterentwicklung der Methoden bzw. Modelle an einem Stück nachzuvollziehen ist für einen späteren Teil dieser Arbeit (vgl. Abschnitt 6.2.1 auf Seite 137) jedoch wichtig. Die erste theoretische Abhandlung über Struktur und Bindungsverhältnisse der neuen Materialklasse erfolgte durch Lizhi Ouyang und Wai-Yim Ching^[85]. Sie benutzten eine *ab-initio*-Methode, die lokale Dichtenäherung (*local density approximation*, LDA), um die elektronische Struktur für β -Sialon (mit $z=1,0$) zu berechnen. Dazu verwendeten sie vier unterschiedliche 14-Atom-Zellen mit $P 6_3/m$ -Symmetrie und die strukturellen Parameter aus einer Veröffentlichung von Borgen *et al.*^[86]. Dadurch, dass sie sich auf diesen einfachen Fall mit geringer Substitution beschränkten – nämlich $z=1,0 \rightarrow \text{Si}_5\text{AlON}_7$, in diesem Fall wird nur ein Si–N Paar substituiert – war es möglich, alle vier Modelle in einem angemessenen Zeitrahmen zu berechnen. Nach diesen Berechnungen ist γ - Si_5AlON_7 ein Halbleiter mit direkter Bandlücke von 2,29 eV (je nach Modell auch 2,89 eV, 3,02 eV oder 3,24 eV), die nach Ansicht der Autoren mit dem Substitutionsgehalt z einstellbar ist. Die partiellen Zustandsdichten (*partial density of states*, PDOS) legen nahe, dass die Al-Substitution zusätzliche elektronische Zustände an der Valenzbandkante einführt, während die O-Substitution hauptsächlich Al–O- und Si–O-Bindungen einführt, die sich auf die Leitungsbandunterkante auswirken. Dies ist auch der Grund für die Verringerung der Bandlücke von 3,45 eV (für γ - Si_3N_4) auf Werte zwischen 2,29-3,24 eV (je nach verwendetem Modell).

In einer Studie von Tatsumi *et al.*^[87], welche die elektronischen Strukturen von β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ und γ - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ (mit ganzzahligen $z = 0-6$) nach *ab-initio*-Methoden berechnet, wird auch die Möglichkeit unterschiedlicher atomarer Anordnungen (und damit auch Bindungsverhältnisse) von β -Sialon untersucht. Bei der Untersuchung unterschiedlicher atomarer Anordnungen von β - und γ -Sialon zeigte sich eine signifikante Bevorzugung von Al–O- und Si–N- gegenüber Al–N- und Si–O-Bindungen. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit NMR-Messungen aus der Literatur^[68,88–90]. Das Modell mit der geringsten Energie weist nahe seiner Bandkanten Zustände auf, die wie Verunreinigungen wirken. Die Bandlücke wurde

grob abgeschätzt, in dem das gewichtete Mittel der Endglieder der festen Lösung (Si_3N_4 und $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$) gebildet wurde. Die Abschätzung der Bandlücke deckt sich mit der Tatsache, dass alle beobachteten β -Sialonproben optische Transparenz zeigten. Der Betrag der Bandlücke wird kleiner abgeschätzt als nach vorangegangenen Voraussagen, eine Folge der nun verwendeten optimierten (relaxierten) Strukturen. Die mittleren Bindungslängen Al–X und Si–X (mit $\text{X} = \text{O}, \text{N}$) der relaxierten Strukturen sind nahezu konstant und somit unabhängig vom Substitutionsgehalt z . Die absolute atomare Relaxation ist besonders gering in den Modellen, die viele Al–O- und Si–N-Bindungen enthalten. Diese Erkenntnis wird durch experimentelle EXAFS-Ergebnisse von Sjöberg *et al.*^[91] unterstützt. Die Untersuchung der Bildungsenthalpien von Superzellen mit 56 Atomen (= 4 Einheitszellen) deutet darauf hin, dass es nicht zur Ausbildung besonderer lokaler Strukturen kommt.

Lowther *et al.*^[92] führten ähnliche Berechnungen für $\gamma\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ (mit $z = 0, 1, 2$ und 4) durch. Für Si_2AlON_3 ($z = 2$) wurde untersucht, ob es sich um normalen oder inversen Spinell handelte (vgl. Abschnitt 3.1.2). Die geringen Energiedifferenzen der Bildungsenthalpien lassen vermuten, dass eine statistische Kationenverteilung vorliegt. Die stärkeren Bindungen sollten Spinellsialone mit hohen Stickstoffkonzentrationen (niedrige z -Werte) aufweisen. Die Sialone wurden hier als Halbleiter eingeschätzt, deren Bandlücke zwischen 3-4 eV liegt. Während das Valenzband keine ausgeprägte Abhängigkeit vom Substitutionsgehalt aufweist, zeigt das Leitungsband eine merkliche Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt.

Die Verteilung der gelösten Atome in β - und γ -Sialon wurde durch Tatsumi *et al.*^[93] mit theoretischen Methoden berechnet und anschließend mittels Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie an der Al–K-Kante untersucht. Folgende Sialone wurden dabei untersucht: β (mit $z = 0,23; 0,50; 2,0$ und $3,0$) sowie (stoßwellensynthetisierte) γ -Proben von Sekine (mit $z = 1,8$ und $2,8$). Die für β -Sialon gemessenen Spektren unterscheiden sich für die untersuchten Zusammensetzungen nicht. Dieses Ergebnis legt nahe, dass keine Abhängigkeit der lokalen Umgebung für Al von der Zusammensetzung besteht. Für die theoretischen Modellierungen wurden für β -Sialon 51 und für γ -Sialon 45 verschiedene Modelle angenommen. Diese wurden klassifiziert, nach Anzahl der gelösten Atome gruppiert und entsprechend gewichtet. Durch die Kombination der Rechnungen und der experimentellen Daten konnte sowohl für β - wie auch für γ -Sialon gezeigt werden, dass Al eine klare Präferenz für Sauerstoffkoordinationen zeigt. Überdies weist die Form der Al–K-Spektren sowie deren chemische Verschiebung darauf hin, dass die lokale Umgebung von Aluminium der von AlO_5N und AlO_6 entspricht. Von Naoto Hirosaki und Kazuyoshi Tatsumi *et al.*^[94] ist eine weitere Studie bekannt, die sich allerdings

lediglich mit der elektronischen Struktur des β -Sialons auseinandersetzt, daher wird an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen.

Eine weitere theoretische Abhandlung über γ -Sialon wurde von Cenk Kocer, Naoto Hirosaki und Shigenobu Ogata^[95] verfasst. Hier wurde der Schwerpunkt auf die theoretische Herleitung mechanischer Größen gelegt. Dazu wurde mittels *ab-initio*-DFT eine Zusammensetzung von γ -Si₅AlON₇ (mit $z = 1$) modelliert und diese relaxiert. Die Spinelleinheitszelle wurde dazu auf eine 14-atomige primitive Zelle reduziert, um den Rechenaufwand zu minimieren. Dann wurden Kompressions- und Schermodul, die elastischen Konstanten c_{11} , c_{12} und c_{44} und die Spannungs-Dehnungskurve berechnet. Durch die erhaltenen Werte für den Schermodul wurde eine Abschätzung über die Vickershärte vorgenommen. Alle errechneten Werte liegen unterhalb derer für die Elternphase γ -Si₃N₄.

3.5 Anwendungen

Neben hoher Festigkeit und einem hohem Härtewert weist reines Si₃N₄ einen niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten, gute Verschleißfestigkeit und einen geringen Reibungskoeffizienten aus. Zudem zeichnet es sich durch seine chemische Beständigkeit (Oxidationsbeständigkeit und gute Beständigkeit gegenüber Säuren) aus. Durch diese Eigenschaftskombination lässt sich das Material unter anderem besonders gut für thermoschockbeanspruchte Bauteile verwenden – z. B. als Schneidstoff (Bohr-, Schneid- oder Schleifwerkzeug). Si₃N₄ findet auch nach wie vor als Auskleidung für Aluminiumschmelzwannen oder als Gaslanzenmaterial für eisenfreie Metallschmelzen Anwendung. Obwohl in den letzten vier Jahrzehnten diesbezüglich große Anstrengungen unternommen wurden, konnte die ursprüngliche Idee – der Einsatz von Siliciumnitrid als Werkstoff für Vollkeramikmotoren – nicht verwirklicht werden. Einzelne Teile, bei denen ein kritisches Versagen nicht sofort ein komplettes Versagen des Motors bedeutet, werden jedoch aus Siliciumnitridkeramik gefertigt: Glühstifte, Rotorblätter für Turbolader und Ein- und Auslassventile. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Verwendung als Schleif- oder Abrasivstoff (Zugabe in Polierpasten). Daneben wird Si₃N₄ als Werkstoff für Wälz- und Kugellager sowie in der Photovoltaik als Antireflexionsschicht verwendet.

Da diese Eigenschaften – zumindest teilweise – auch für andere Siliciumnitridkeramiken (z. B. Sialone) gelten, qualifizieren sich diese potentiell für die gleichen Anwendungsgebiete. Sialone werden von Aluminiumschmelzen und -legierungen nicht angegriffen und daher bevorzugt in solchen Umgebungen eingesetzt, in denen Aluminiumschmelzen Verwendung finden, z. B. als Schutzrohr für Thermoelemente, als Steigrohr oder als Befüllungssensor im Druckguss. In Bereichen, in denen gute Verschleißfestigkeit gefragt ist, kommen ebenfalls Sialone zur

Anwendung: als Schleif- oder Mahlwerk, als Düse für Sandstrahlgebläse und als „Folie“ zur Entwässerung von Papier. Metallformgebung ist ein weiteres Anwendungsgebiet von Sialonen; in diesem Zusammenhang sind zu nennen: Verwendung als Käfigmutter zum elektrischen Widerstandsschweißen, als Düse in (z. B. Cu-)Drahtziehmaschinen und als Wendeschneidplatte für Gusseisen. Weiterhin wird Sialon in der Öl- und Gasindustrie als Dosierventil für Leitungen und als Hydroklon (zur Trennung von Sand und Öl durch Zentrifugalkraft) verwendet. In den letzten Jahren gewinnt mit Seltenerdelementen dotiertes β -Sialon als photolumineszenter Leuchtstoff an Bedeutung^[96,97].

Die Siliciumnitridkeramiken und die Sialone – insbesondere die Hochdruckphasen – können durch die Kombination mancher ihrer herausragenden Eigenschaften konventionellen Werkstoffen durchaus den Rang streitig machen. Ein wichtiger Faktor – womöglich aus industrieller Sichtweise der wichtigste – dabei ist, die Kosten für die Synthese durch neue Verfahren deutlich zu reduzieren bzw. die produzierten Stoffmengen erheblich zu erhöhen.

Kapitel 4

Präparative Arbeiten

4.1 Das Ausgangsmaterial β -Sialon

Als Ausgangsmaterial für die Umwandlung in die Hochdruckmodifikation (Spinell- oder γ -Sialon) wurde in Analogie zum strukturgleichen „Elternsystem“ Si_3N_4 die Niederdruckphase β -Sialon verwendet. Denn für β - Si_3N_4 ist bereits bekannt, dass es sich unter den entsprechenden HP-HT-Bedingungen zu γ - Si_3N_4 umwandeln lässt. Außerdem geht aus dem vorläufigen p-T-Diagramm^[81] hervor, dass β - Si_3N_4 (und nicht α - Si_3N_4) eine gemeinsame Phasengrenze mit γ - Si_3N_4 hat. Abgesehen davon stellt das reine quaternäre System die bessere Wahl dar, wenn es darum geht, grundlegende Erkenntnisse über die Hochdruckphase zu erhalten, weil der Einfluss von anderen Elementen (wie bei α -Sialon, vgl. Abschnitt 3.2) oder Korngrenzphasen, die sich durch die Verwendung von Sinteradditiven bilden können, somit stark reduziert werden oder sogar weitgehend ausgeschlossen werden kann.

Grundsätzlich ist ein Festkörper als Ausgangsmaterial für eine Hochdruckumwandlung vorzuziehen, da durch die hohe Dichte der nominell eingestellte Druck mit hoher Wahrscheinlichkeit tatsächlich erreicht wird. Wird hingegen mit komprimiertem Pulver gearbeitet, so ist nicht gewährleistet, dass das Pulver ausreichend gut vorkomprimiert wird. Es kann dann bei der Kompression eventuell zu einem plötzlichen Druckabfall kommen, der nicht mehr zu kompensieren ist; es kommt zum sogenannten *blow-out*: Die Dichtungen können den Kräften durch die Kompression nicht mehr standhalten und das Druckmedium tritt aus den inneren Stempeln aus. Dies bedeutet in jedem Fall den Verlust des Experiments, da die hydraulischen Pressen aus sicherheitstechnischen Gründen so programmiert sind, dass durch einen starken spontanen Druckabfall eine automatische Notabschaltung eingeleitet wird. Im schlimmsten Fall kann der WC-Würfelaufbau oder sogar die hydraulische Presse beschädigt werden. Auch ohne den gefürchteten *blow-out* kann es durch unzureichend vorkomprimierte Pulver zu einem geringeren

Druck als dem erwünschten kommen^[31]. Dadurch liefert die Synthese im Normalfall nicht das angestrebte Produkt.

4.1.1 Synthese von β -Sialon

Für die meisten folgenden Experimente wurden deshalb dicht gesinterte β - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ -Keramiken verwendet, die aus Pulvermischungen unter Berücksichtigung der Sauerstoffverunreinigungen in den Nitridpulvern hergestellt wurden (hier exemplarisch für die Zusammensetzung $z = 2,0$ bzw. Si_2AlON_3):

66,61 Gew.-% Si_3N_4 (*SN-E-10, Ube Industries, Ltd., Japan* mit 1,32 Gew.-% O)
11,40 Gew.-% AlN (*Type F, Tokuyama Corporation, Ltd., CA* mit 0,9 Gew.-% O)
21,99 Gew.-% Al_2O_3 (*AKP 50, Sumitomo Chemical America Inc., NY*)

Die so eingewogenen Pulvermischungen wurden mit hochreinen Si_3N_4 -Mahlkörpern in Isopropanol für zwei Stunden in einer teflonbeschichteten Kugelmühle gemahlen. Anschließend wurde die zähe Masse in einem Polyethylenbecherglas unter ständigem Rühren mit einer Halogenlampe getrocknet. Abschließend wurden Chargen des so hergestellten Pulvers durch Heiß-Pressen in einem Graphitwiderstandsofen gesintert. Die Temperatur wurde hierbei für zwei Stunden auf 1775°C unter einem konstanten Stickstofffluss von 30 MPa gehalten. Die Proben mit den Zusammensetzungen $z = 2,0; 2,2; 4,0$ und $4,2$ wurden als heißgepresste Plättchen von Prof. I-Wei Chen (*University of Pennsylvania, Department of Materials Science and Engineering*) bereitgestellt. Die Synthesen selbst wurden von M. Zenotchkin aus Prof. Chens Arbeitsgruppe durchgeführt.

Die Phasenreinheit sowie der Substitutionsgrad z der Proben wurden bereits mit voneinander unabhängigen Methoden (EDX, ESMA und Verbrennungselementaranalyse) überprüft^[81]. Dies konnte durch den von Ekström *et al.*^[64] hergeleiteten Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung z und den Gitterkonstanten a_0 (vgl. Gl. 3.4) bzw. c_0 (vgl. Gl. 3.5) mittels Röntgendiffraktion (XRD) im Bereich der Messfehler bestätigt werden (vgl. Abschnitt 6.1.1 bzw. 8.5).

4.1.2 Eigene β -Sialon-Synthesen

Zur Herstellung von β -Sialonpulvern mit bestimmter Stöchiometrie stehen verschiedene Routen zur Verfügung:

- Eine Mischung aus β - Si_3N_4 -, AlN- und Al_2O_3 -Pulver (vgl. Gl. IV)
- Eine Mischung aus β - Si_3N_4 -, AlN- und SiO_2 -Pulver (vgl. Gl. V)
- Eine Mischung aus Pulvern aller vier Komponenten des quasi-ternären Systems (Si_3N_4 – SiO_2 – Al_2O_3 –AlN) (vgl. Gl. VI)

Die hier beschriebenen Synthesen wurden mit der zweiten Syntheseroute (β - Si_3N_4 -, AlN- und SiO_2 -Pulver) verwirklicht, da diese nach Ansicht von Liang *et al.*^[71] eine günstigere Thermochemie aufweisen als die Alternativen (vgl. Abschnitt β -Sialon auf Seite 61f.).

Gleichgültig, nach welcher Route versucht wird, die angestrebte Zusammensetzung zu synthetisieren, tritt in allen Fällen das gleiche Problem auf – die Verunreinigung der Stickstoffpulver mit Sauerstoff und *vice versa*. Da der Phasenbereich für die β -Sialone sehr schmal ist, ist es außerordentlich wichtig, diese Verunreinigungen bei der Berechnung der Einwaagen genau zu berücksichtigen – sonst können keine einphasigen Proben erhalten werden. Dies stellt allerdings eine besondere mathematische Herausforderung dar, da es sich dann um ein überbestimmtes Gleichungssystem handelt, welches nicht mehr auf analytischem Wege gelöst werden kann. Mit der Hilfe von Michael Müller vom Fachgebiet Materialmodellierung der TU Darmstadt konnte ein Programm erstellt werden, welches das auftretende Problem iterativ löst. Dazu mussten die Sauerstoffkonzentrationen der Nitridpulver bekannt sein. Diese wurden mittels Elementaranalyse (LECO®, Heißgasextraktion) bestimmt. Im Folgenden wird exemplarisch anhand einer Tabelle gezeigt, dass jeweils mehrere Messungen durchgeführt wurden und der gemittelte Wert für die betreffende Konzentration bei den Berechnungen verwendet wurde.

Tabelle 4.1: Daten der Heißgasextraktion für das verwendete SiO_2 -Pulver. In diesem Fall dient der Sauerstoffwert lediglich der Kontrolle. Der für die Berechnungen notwendige Wert (Verunreinigung) ist hier derjenige des Stickstoffs.

	Sauerstoff [Gew.-%]	Stickstoff [Gew.-%]
Messung 1	54,9	0,095
Messung 2	63,4	0,21
Messung 3	79,4	0,15
Mittelwert	65,9	0,15

Dass die Mittelung über mehrere Messungen sinnvoll ist, zeigt die starke Streuung der Werte für die Sauerstoffkonzentration. Der gemittelte Wert entspricht aber – obwohl nur drei Messungen vorliegen – ziemlich genau dem Erwartungswert von 66,6 Gew.-%. Gleiche Messungen wurden für die anderen zur Synthese verwendeten Pulver durchgeführt. Das Aluminiumnitridpulver (Alfa-Aesar®) enthielt demnach 1,08 Gew.-% Sauerstoff und das Siliciumnitridpulver 4,8 Gew.-% Sauerstoff. Das Siliciumnitridpulver wurde aus amorphem $\text{Si}_2\text{N}_2\text{NH}$ („Baysinid“, Bayer AG) bei 1000°C in stehender N_2 -Atmosphäre hergestellt. Als Ausgangsmaterial für das SiO_2 -Pulver wurde an Luft gelagertes Aerogel 130 (Degussa AG) wie folgt calciniert: Das sehr voluminöse Pulver wurde in einen PE-Beutel überführt und durch Evakuierung desselben vorverdichtet, anschließend wurde der evakuierte Beutel mit einer hydraulischen Handpresse zusammengepresst, um das Pulver weiter zu verdichten. Die eigentliche Kalzinierung wurde in einem Quarzglasrohr unter N_2 -Strom bei 500°C für mehrere Stunden durchgeführt. Das Quarzglasrohr wurde danach in eine Handschuhbox eingeschleust und das Pulver dort gelagert. Die Einwaagen der drei hergestellten Chargen von β -Sialon sind im Folgenden in tabellarischer Form dargestellt, dabei ist der Sollwert derjenige, der berechnet wurde:

Tabelle 4.2: Einwaage B_Sial05_I.

	Si_3N_4 [g]	AlN [g]	SiO_2 [g]
Sollwert	4,6407	0,7824	0,2533
Einwaage	4,644	0,790	0,251

Tabelle 4.3: Einwaage B_Sial15_I.

	Si_3N_4 [g]	AlN [g]	SiO_2 [g]
Sollwert	1,5540	2,5644	1,7379
Einwaage	1,554	2,579	1,738

Tabelle 4.4: Einwaage B_Sial15_II.

	Si_3N_4 [g]	AlN [g]	SiO_2 [g]
Sollwert	1,5959	2,6018	1,7745
Einwaage	1,596	2,602	1,775

Bei der Umrechnung der Sauerstoffverunreinigungen von Gewichtsprozent (Gew.-%) in Molprozent (Mol-%) wurde ein falscher Wert verwendet, weswegen die Einwaagen für die erste

Versuchsreihe (B_Sial05_I und B_Sial15_I) falsch waren. Mit den korrigierten Werten wurde danach eine Serie (B_Sial15_II) neu hergestellt; die Abweichungen in den Einwaagen sind den Tabellen 4.3 und 4.4 zu entnehmen. Die relativen Abweichungen waren jedoch sehr gering: Sie betrugen je nach Verbindung lediglich etwa 0,1-0,7%. Die Einwaage der Pulver erfolgte in allen Fällen in einer Handschuhbox auf einer elektronischen Waage, deren Genauigkeit $\pm 0,001$ g beträgt. Es bleibt anzumerken, dass der Innendruck in der Handschuhbox eine weitere potentielle Fehlerquelle darstellt – im Extremfall führt er zu Abweichungen bis zu 10 mg.

Die Pulver wurden in der Reihenfolge der Einwaage in SYALON-Mahlöpfe (50 ml, *Cookson Ltd.*) gegeben, in die jeweils sieben Mahlkugeln aus dem gleichen Material mit einem Durchmesser von 1,5 cm eingelegt waren. Dazu wurden 10-20 ml über Natrium getrocknetes Tetrahydrofuran (THF) als Dispergierungsmittel gegeben und anschließend für ca. acht bis zehn Stunden in einer Planetenkugelmühle gemahlen. Die Mahlung erfolgte unter striktem Luftausschluss (vakuumdichte Edelstahlbehälter, in die die Mahlöpfe noch in der Handschuhbox eingebaut wurden). Nach dem Mahlvorgang wurde das THF durch das Vakuum der Handschuhbox bei Zimmertemperatur entfernt. Beim ersten Ansatz (B_Sial05_I) waren die Gummidichtungsringe des Edelstahlbehälters durch das THF leicht aufgequollen. Stücke davon wurden offenbar abgelöst und in die Pulver miteingearbeitet. Daher hatte dieses Pulver vermutlich eine etwas dunklere Farbe als die anderen.

Die hergestellten Pulvermischungen wurden anschließend in eine Graphitmatrix überführt, um in einem Gasdrucksinterofen heiß-gepresst zu werden – mit einem Stempeldruck von ~ 60 MPa. In einem ersten Temperaturschritt wurde unter Vakuum auf etwa 100°C geheizt, um die verbliebenen Lösungsmittelreste zu entfernen. Nach einer Haltezeit von einer Stunde wurde unter Stickstofffluss mit einer Heizrate von $15^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 1775°C geheizt; diese Temperatur wurde zwei Stunden lang gehalten. Die Abkühlrampe dauerte etwa viereinhalb Stunden. Obwohl die Stempel der Graphitpressmatrix mit einem Schmiermittel¹ behandelt wurden, waren die Pressflächen der Stempel fest mit der Probe „verbacken“. Die kompakte Probe musste zuerst durch Sägen vom Graphitstempel abgetrennt werden. Anschließend wurden die runden Basisflächen so weit abgeschliffen, dass die Oberfläche nicht mehr die typische Farbe von Graphit aufwies.

Sowohl die Ausgangspulvermischungen wie auch die nach dem Heißpressen erhaltenen keramischen Kompaktproben wurden einer Phasenanalyse mittels XRD unterzogen (vgl. Abschnitt 6.1.1 bzw. 8.5).

¹Ein h-BN-Spray, welches gleichzeitig eine Diffusionsbarriere darstellt.

4.1.3 Versuche mit Präkursoren

Da die Synthesebedingungen zur Herstellung von phasenreinem und dichtgesintertem β -Sialon vergleichsweise teuer und aufwendig sind, wurde nach Alternativen zum heiß-isostatischen Pressen gesucht. Eine Idee war, die Synthesebedingungen durch die geeignete Wahl einer Vorstufe günstig zu beeinflussen. Dazu wurden zwei Präkursoren hergestellt und getestet. Bei beiden Präkursoren wurde ein Silazan-Polymer als Lieferant für alternierende Si–N-Bindungen verwendet. In der ersten Versuchsreihe wurde das Polymer mit Diethylaluminiummethoxid als Aluminium- und Sauerstoff-Donator versetzt. Zusammen würden letztlich Si, Al, O und N in definierten Mengen vorliegen. Dadurch wäre über die Einwaage von Diethylaluminiummethoxid die Zusammensetzung z beeinflussbar, d. h. über verschiedene Mengen würde dann der Substitutionsgehalt entlang der Mischkristallreihe $\text{Si}_3\text{N}_4 \dots \text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z} \dots, \text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ verschoben werden. In der zweiten Serie wurde – analog zur ersten – versucht, mit Aluminium-Magnesium-Isopropoxid Zusammensetzungen entlang der Konode $\text{Si}_3\text{N}_4 \dots \text{MgAl}_2\text{O}_4$ zu verwirklichen. Hierbei ging es in erster Linie nicht darum, bestimmte Zusammensetzungen zu synthetisieren, sondern um die grundsätzliche Frage der Machbarkeit.

Präparation

Für die Präparation der Präkursoren wurde jeweils ein kleiner Korundtiegel (~ 2 ml) etwa zur Hälfte mit VL-20 Polymer (Cerset, Kion[®]) befüllt. Daraufhin wurden jeweils einige Tropfen Diethylaluminiummethoxid ($\text{EtOAl}(\text{Et})_2$, Sigma-Aldrich[®], 1.6 M/25 Gew.-% in Toluol) bzw. Aluminium-Magnesium-Isopropoxid ($\text{MgAl}_2(\text{O}^i\text{Pr})_4$, Alfa-Aesar[®]) hinzugegeben. Die hierdurch erhaltenen klaren Lösungen wurden anschließend in den Tiegeln in Ammoniakatmosphäre bei einem Durchfluss von etwa 10 l/h pyrolysiert. Dabei wurde ein aufgeschäumtes, leicht transparentes, farbloses bis leicht bräunliches Material erhalten. Die Proben wurden dann in ausgekochte BN-Tiegel überführt und in einem Al_2O_3 -Schiffchen in einem Rohrofen für eine Stunde bei 1500°C unter Stickstofffluss kalziniert. Die kalzinierten Produkte wurden mittels Röntgenpulverbeugung auf ihre Phasenzusammensetzung hin untersucht (vgl. Abschnitt 6.1.1).

4.2 Multi-Anvil-Synthesen

Zunächst soll kurz der grundlegende zeitliche Ablauf eines Multi-Anvil-Experiments erläutert werden. Nach dem Einsetzen eines vollständig präparierten Aufbaus (Druckzelle, WC-Würfel, Cu-Kontakte) in den äußeren Amboss einer hydraulischen Presse kann die Presse geschlossen und ein Druck vorgegeben werden. Die Druckvorgaben werden in Form eines Druckprofils programmiert, wobei der Druck als Öldruck in Bar eingegeben wird. Durch Kalibrationsmessungen bekannter Phasenübergänge kann so der gewünschte Druck eingestellt werden. Folgendes Beispiel soll das verdeutlichen:

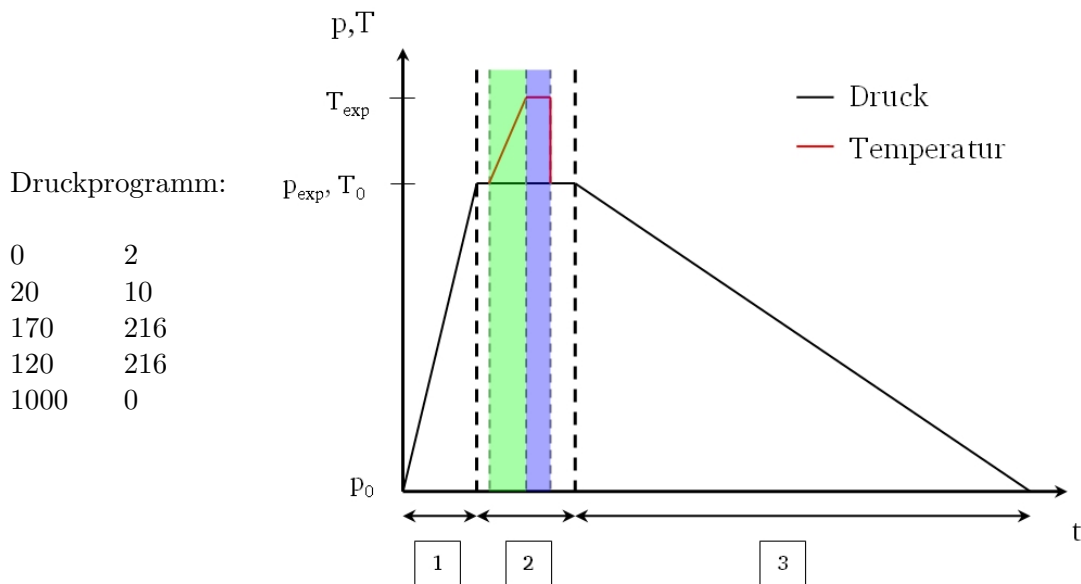


Abbildung 4.1: Zeitlicher Ablauf des Druckprofils in tabellarischer und graphischer Form.

Das hier wiedergegebene Druckprogramm entspricht Werten, die tatsächlich zur Programmierung der Presse verwendet wurden. In der ersten Spalte steht die Zeit in Minuten, die zum Erreichen des Öldrucks in Bar (in der zweiten Spalte) benötigt werden soll. Nach der Schließung der beiden Ambosse wird das Programm gestartet und beginnt sofort, den Öldruck auf 2 bar zu erhöhen. Daran schließt sich ein Schritt an, in dem in zwanzig Minuten auf 10 bar Öldruck erhöht wird. Damit ist die sogenannte Vorkompression (*pre-compression*) abgeschlossen und der eigentliche (Öl-)Druck von 216 bar soll dann in 170 Minuten aufgebaut werden. In diesem Beispiel wird der Öldruck von 216 bar (entspricht p_{exp} im Schaubild) an der Hymag-Presse aufgebaut; in einem 14/8-Aufbau entspricht das etwa 14 GPa (vgl. Abb. 4.3). Es schließt sich eine Haltephase von 120 Minuten an, in der das Aufheizen der Probe stattfindet (in Abb. 4.1 durch dicke gestrichelte Linien gekennzeichnet). Beim Aufheizen der Probe soll üblicherweise (d.

h. ohne Rücksprache mit dem Laborleiter) eine Heizrate von ca. $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ nicht überschritten werden. Die elektrische Leistung der Widerstandsheizung wird somit über einen Zeitraum von mehreren Minuten (grün hinterlegter Bereich in Abb. 4.1) sukzessive in kleineren Temperaturschritten auf die angestrebte Temperatur gebracht (T_{exp}) und diese dann die gewünschte Zeit gehalten (blau hinterlegter Bereich in Abb. 4.1). Versagt nach einiger Zeit das Thermoelement, so kann über eine lineare Interpolation die Heizleistung weiterhin gut abgeschätzt werden und das Experiment muss nicht abgebrochen werden. Durch die große Anzahl an Experimenten und deren gute Reproduzierbarkeit lässt sich im Laborbuch oftmals ein ähnliches Experiment finden, mit dessen Hilfe dann die Heizleistung „blind“ abgeschätzt werden kann. Exemplarisch ist in Abb. 8.14 sowohl der annähernd lineare Verlauf der Heizleistung gegen die Temperatur als auch die sehr gute Reproduzierbarkeit einzelner Experimente hinsichtlich ihrer Temperatur graphisch dargestellt.

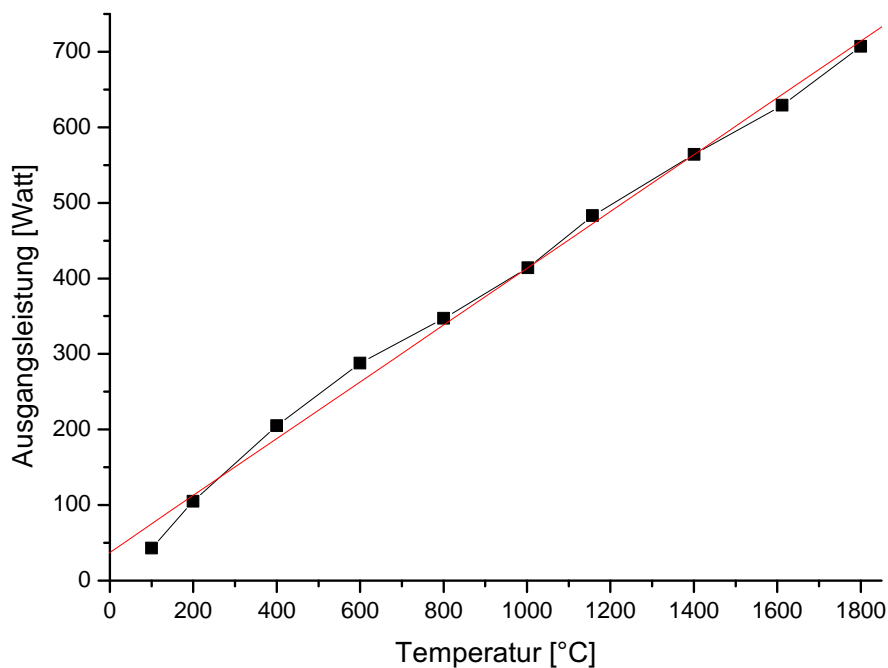


Abbildung 4.2: Graphische Darstellung der Heizleistung gegen die gemessene Temperatur für das Experiment H 2645. Die rote Linie zeigt eine lineare Regressionsgerade der Daten und dient lediglich als Vergleich.

Die ersten vier Temperaturen wurden durch eine Abschätzung über eine ähnliche Probe eingestellt, weil das Thermoelement zu Beginn des Experiments nicht funktionierte. Der folgende Temperaturschritt sollte zu einer abgeschätzten Temperatur von ca. $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ führen.

Vermutlich durch das einsetzende Fließen kamen einige Sekunden später doch die beiden Thermodrähte in Kontakt miteinander; die Temperaturanzeige zeigte daraufhin 808 °C an. Die äußerst geringe Differenz demonstriert eindrucksvoll, wie gut vergleichbare Experimente² reproduziert werden können. Die übrigen Heizprotokolle können in Abschnitt 8.3 des Anhangs eingesehen werden. Üblicherweise wird keine definierte Temperaturrampe zum Abkühlen verwendet.

In den Versuchsprotokollen wird am Ende der Heizperiode der Begriff *quench* (engl.: abschrecken) verwendet, der das Ausschalten des Heizstroms kennzeichnet. Bei metallischen Proben wird üblicherweise das Eintauchen der Probe in Wasser oder Öl als Abschrecken bezeichnet. Derart hohe Abkühlraten werden beim Ausschalten des Heizstroms nicht erreicht. Wenn das Thermoelement bis zum Ende des Versuchs funktionsfähig bleibt, ist jedoch die sehr rasche Abkühlung der Probe nachvollziehbar. Innerhalb weniger Sekunden sinkt die Temperatur auf 150-200 °C, da nur ein sehr kleines Volumen beheizt wird. Bei diesen Temperaturen ist die Diffusion im Material so gering, dass von einem eingefrorenen Zustand gesprochen werden kann. Die Dekompression dauert mit 1000 Minuten erheblich länger als die Kompression. Die Maschine könnte dies auch wesentlich schneller erledigen, allerdings würde dabei auch das Risiko steigen, dass einige der Wolframkarbidwürfel durch die entstehenden Spannungen bersten. Aufgrund der langen Dekompressionszeit steigert sich die Gesamtdauer des Experiments auf annähernd 22 Stunden, d. h. es kann an einer Presse maximal ein Experiment pro Tag stattfinden. Die Bezeichnung der Versuche leitet sich aus einer durchgängigen Versuchsnummer sowie einem Buchstaben, der die jeweilige Presse bezeichnet, ab. Dabei steht „Z“ für die 5000 t-Presse von Zwick; „S“ für die 1200 t-Presse von Sumitomo und „H“ entsprechend für die 1000 t-Presse von Hymag.

Detaillierte Versuchsbeschreibungen sind in Form von Protokollen im Anhang (in Abschnitt 8.2) enthalten. Dort sind etwaige Besonderheiten bezüglich des Aufbaus oder im experimentellen Verlauf beschrieben. Die Techniken, die angewendet wurden, um die Proben aus der Druckzelle heraus zu präparieren, sind im folgenden Kapitel geschildert (vgl. Abschnitt 5.1.2 „Probenpräparation“ auf Seite 84).

²In diesem Fall wurde der gleiche Aufbau in der gleichen Presse verwendet, außerdem waren Probenumgebung und sogar die Zusammensetzung der Vergleichsprobe gleich.

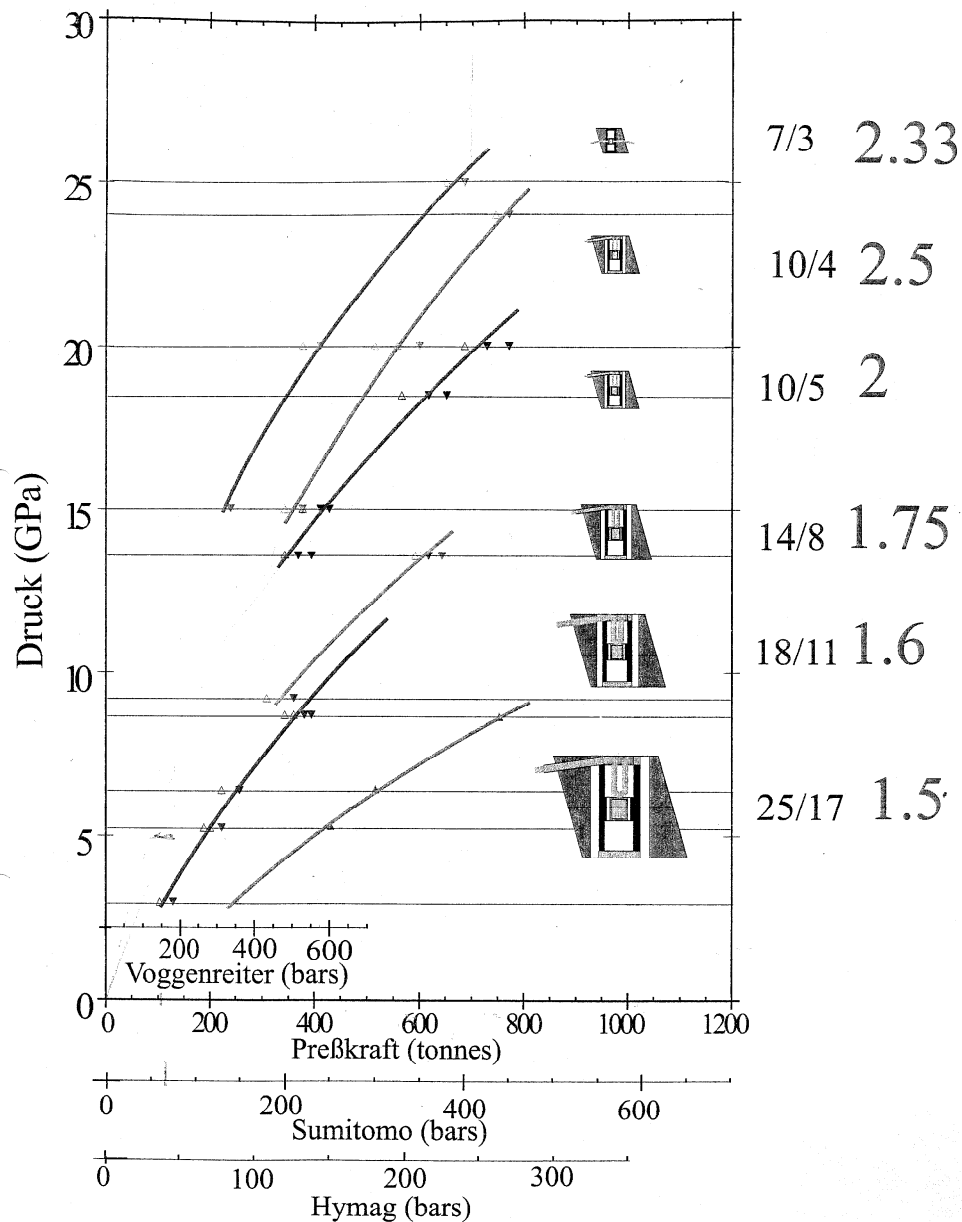


Abbildung 4.3: Diese Graphik ist im Multi-Anvil-Labor des Bayerischen Geoinstituts ausgehängt. Sie gibt einen Überblick über die mit verschiedenen Aufbauten zugänglichen Druckbereiche. Die eingezeichneten Datenpunkte (Dreiecke) repräsentieren bekannte Phasenübergänge. Die Kurven für den jeweiligen Aufbau korrelieren somit den an der entsprechenden hydraulischen Presse anliegenden Öldruck mit dem dadurch im Aufbau hervorgerufenen Druck.

Kapitel 5

Experimentelle Techniken

5.1 Diffraction

5.1.1 Röntgenpulverbeugung (XRD)

Von den Ausgangssubstanzen für die HP-HT-Synthesen (β -Sialon, γ -Alon, ...) wurden jeweils vor den Synthesen Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Die erhaltenen Produkte wurden danach nochmals – mit möglichst ähnlichen Messparametern – röntgenographisch untersucht. Dabei kamen im Wesentlichen die folgenden Labordiffraktometer des Fachgebiets Strukturforschung der TU Darmstadt zum Einsatz:

- „Neues Pulver“ – ein STADI P-Diffraktometer der Firma Stoe, welches mit einer Röntgenquelle mit Mo-Anode und einem ortsempfindlichen Detektor mit einem Öffnungswinkel von 6° ausgerüstet ist. Das Spektrum der Röntgenröhre wird mit einem gekrümmten Germanium-(111)-Einkristall monochromatisiert (λ (Mo $K_{\alpha 1}$) = 0,709300 Å). Dieses Diffraktometer kann mit geringem Aufwand schnell von Transmissionsgeometrie (Flachproben) in eine Debye-Scherrer-Geometrie (Kapillare) umgebaut werden. Die im Ergebnisteil vorgestellten Diffraktogramme wurden in der Regel in Transmissionsgeometrie erstellt.
- „Altes Pulver“ – ein STADI P-Diffraktometer der Firma Stoe, welches mit einer Röntgenquelle mit Cu-Anode und einem ortsempfindlichen Detektor mit einem Öffnungswinkel von 40° ausgerüstet ist. Als Primärmonochromator wird ebenfalls ein gekrümmter Germanium-(111)-Einkristall verwendet. Einige der gezeigten Messungen sind noch vor dem Einbau des Monochromators entstanden, in diesem Fall kommt sowohl $K_{\alpha 1}$ - als auch $K_{\alpha 2}$ -Strahlung zum Einsatz (λ (Cu $K_{\alpha 1}$) = 1,540562 Å bzw. λ (Cu $K_{\alpha 2}$) = 1,54439 Å). Zusätzlich ist an diesem Gerät eine Vorrichtung zum automatisierten Probenwechsel montiert.

- „Ofenseite“ – ein STADI P-Diffraktometer der Firma Stoe, welches den zweiten Ausgang der Röntgenquelle des „Neuen Pulvers“ mitnutzt – also ebenfalls eine Röntgenquelle mit Mo-Anode. Auch hier wird der austretende Röntgenstrahl primärseitig an einem gekrümmten Germanium-(111)-Einkristall monochromatisiert. Als Detektor kommt ein Bildplatten-Detektor (*image plate*) zum Einsatz, der einen Winkelbereich von ca. 110° abdecken kann. In einer beheizbaren Probenkammer kann in Debye-Scherrer-Geometrie (Kapillare) in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen werden. Dazu stehen gewöhnliche Glaskapillaren mit verschiedenen Durchmessern (0,3-0,7 mm) sowie Quarzkapillaren (für erhöhte Temperaturen) mit verschiedenen Durchmessern zur Verfügung. Die Kapillare wird in einen Graphitstab montiert, der als Widerstandsheizung verwendet wird. Damit die Graphitheizung keinen Schaden durch Oxidation nimmt, wird die Kammer bei erhöhten Temperaturen (bis maximal 950°C) mit Stickstoff gespült.

Die im Ergebnisteil gezeigten Röntgenpulverdiffraktogramme (inklusive derer, die im Anhang gezeigt sind) sind an dem Diffraktometer „Neues Pulver“ aufgenommen worden, d. h. mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,709300 \text{ \AA}$. Aus diesem Grund tauchen weder Gerätenamen noch Wellenlänge in den Abbildungen auf, es sei denn, die entsprechende Messung wurde an einem anderen Gerät durchgeführt. Für alle im Folgenden gezeigten Diffraktogramme gilt: Die roten offenen Kreise entsprechen den Messdaten, die schwarzen Linien stellen die berechnete Profilform dar, die blaue Linie bildet die Differenz zwischen gemessener und errechneter Kurve ab und die grünen Linien geben die nach dem Strukturmodell berechneten Reflexpositionen wieder. Sind von Letzteren mehrere Zeilen in einem Diffraktogramm vorhanden, so repräsentiert jede Zeile eine unterschiedliche Phase.

Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte nach der Rietveldmethode^[98,99] mit dem Programm FullProf, welches im Programmpaket WinPLOTR^[100] implementiert ist. Die zur Strukturverfeinerung benötigten kristallographischen Informationen wurden – sofern vorhanden – der Datenbank ICSD (*International Crystal Structure Database*)^[101] entnommen. Weiterhin wurden monatlich durchgeführte Standardmessungen dazu verwendet, den Anteil der instrumentell bedingten Verbreiterung der Halbwertsbreiten¹ zu bestimmen. Die sogenannte instrumentelle Verbreiterung entspricht der Auflösungsfunktion des Diffraktometers und ist unter anderem abhängig von den Komponenten, die die Strahloptik beeinflussen (Sollerblen-

¹FWHM: *Full Width at Half Maximum*.

den, Schlitzblenden, ...). Die Auflösungsfunktion ist abhängig vom Streuwinkel θ und wird üblicherweise folgendermaßen dargestellt:

$$\text{FWHM}^2 = u \cdot \tan^2\theta + v \cdot \tan\theta + w \quad (5.1)$$

Durch die Vermessung einer sehr gut bekannten Referenzsubstanz, die vom *National Institute of Standards and Technology* (NIST) zertifiziert wurde – üblicherweise Si, Al_2O_3 oder LaB_6 – können die Parameter u , v und w bestimmt werden. Diese Werte werden dann im Eingabecode für das Rietveldprogramm vorgegeben und fixiert, also nicht zur Verfeinerung freigegeben.

5.1.2 Bestimmung der thermischen Expansion

Wenn es zu einer Anwendung von γ -Sialon als Hochleistungswerkstoff kommen soll, so müssen einige Kennwerte, die aus ingenieurwissenschaftlicher Sicht von Bedeutung sind, bekannt sein. Eine denkbare Anwendung wäre beispielsweise ein Einsatz als Schneidwerkstoff mit höherer Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zu γ - Si_3N_4 . Die hier zugrundeliegende Idee ist die Theorie, dass der strukturgleiche Werkstoff, der bereits Sauerstoff beinhaltet, oxidationsbeständiger sei. Für den Einsatz als Beschichtungsmaterial für Wendeschneidplatten z. B. ist die Anpassung der thermischen Ausdehnung an diejenige des Substratwerkstoffs für die Haltbarkeit der Beschichtung extrem wichtig. Daher ist die genaue Kenntnis des linearen, thermischen Expansionskoeffizienten des Materials der für diese Anwendung elementare Parameter.

Bezüglich des einen Endglieds ($x = 0$) der festen Lösung γ - $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{4-x}$ (mit $0 < x < 2,1$) sind drei wesentliche Veröffentlichungen erschienen, die unterschiedliche Temperaturbereiche abdecken. Jiang *et al.*^[102] (295-1075 K in Vakuum) und Hintzen *et al.*^[103] (300-1000 K) maßen jeweils den Hochtemperaturbereich, wohingegen Paszkowicz *et al.*^[104] mit einer weiteren Arbeit den Tieftemperaturbereich (14-302 K) abdecken. Da für γ -Sialon noch keine derartigen Messungen veröffentlicht wurden, dienen die genannten Veröffentlichungen zusammen mit denen für β -Sialon^[105] als Vergleichsbasis für die ermittelten Werte.

Probenpräparation

Das über die Multi-Anvil-Synthese herstellbare Probenvolumen ist verglichen mit anderen Hochdruckmethoden wie z. B. der Diamantstempelsynthese groß, faktisch jedoch immer noch gering. Das zugängliche Volumen in einem 14/8-Aufbau mit h-BN-Kapsel beträgt etwa 15 mm^3 . Dies ist jedoch das Volumen zu Beginn des Experiments, welches durch die Verdichtung

bei der Kompression noch zusätzlich verringert wird (vgl. Abb. 5.1). Weiterhin ist nicht davon auszugehen, dass das gesamte Probenvolumen umgewandelt wird, da innerhalb der Probenumgebung ein gewisser Druck- und Temperaturgradient vorliegt.



Abbildung 5.1: Photographie eines der Presse entnommenen und zerlegten Multi-Anvil-Aufbaus. Im unteren Bilddrittel ist die Druckzelle des Experiments zu sehen. Zum Vergleich liegt links daneben eine Druckzelle, die den Anfangszustand vor dem Experiment repräsentiert.

Diese Tatsache macht eine aufwendige Probenpräparation für die meisten Untersuchungen unabdingbar. Nach dem Einbetten in ein Epoxidharz wird die Probe mit einer Diamanttrennscheibe bzw. -drahtsäge entlang einer Achse der Druckzelle aufgeschnitten. Die Schnittfläche wird gereinigt, geschliffen und anschließend poliert. Im günstigsten Fall ist die Probe optisch transparent oder unterscheidet sich zumindest farblich so stark von der weiteren Probenumgebung, dass eine eindeutige Zuordnung bestimmter Probenbereiche im Lichtmikroskop möglich ist (vgl. Abb. 5.2). Andernfalls muss zuerst geklärt werden, ob die gewünschte Phase einphasig vorliegt, um dann eventuell diesen Bereich auf der Probe zu lokalisieren. Da die Probe je nach Aufbau des ursprünglichen Hochdruckexperiments mannigfaltige Fremdphasen beinhalten kann, müssen die beschriebenen Arbeitsschritte (Einbetten, Schleifen, Polieren) so oft iteriert werden, bis ein einphasiges Stück (Spinell-Sialon) vorliegt.

Das Präparat nun zu pulverisieren wäre wenig zweckmäßig, da sich weiterführende Untersuchungen, beispielsweise mechanische oder elektronische, besser an einer massiven Probe durchführen lassen. Zudem löst Spinell-Sialon aufgrund seiner hohen Härte aus herkömmlichen

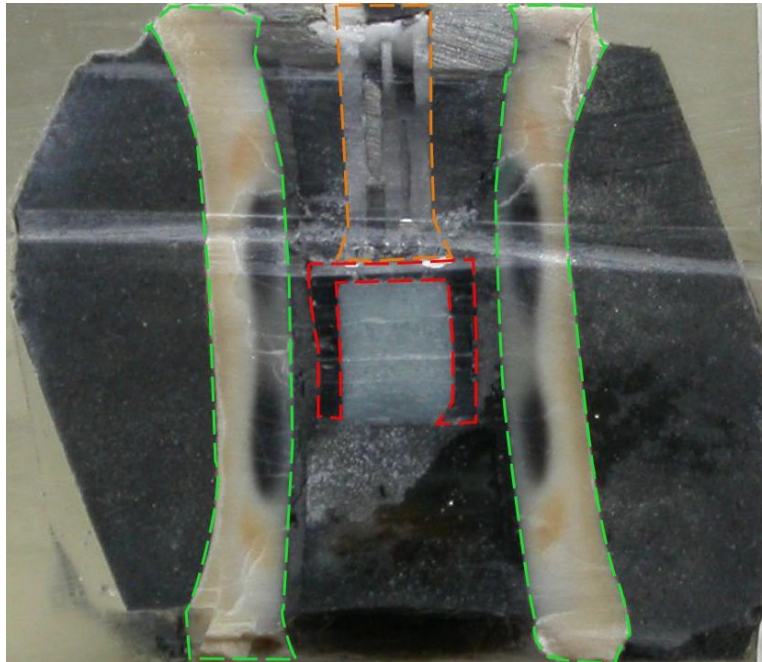


Abbildung 5.2: Längsschnitt eines eingebetteten Oktaeders (vgl. Abb. 2.13). An den Rändern ist jeweils dunkel der Grundkörper bzw. das Druckmedium der Druckzelle erkennbar. Das isolierende ZrO_2 -Rohr ist grün gestrichelt dargestellt; es wurde durch die auftretenden Kräfte stark verformt. Teile des gestuften LaCrO_3 -Widerstandsofens sind innerhalb der grün gestrichelten Markierungen als dunkle Bereiche zu erkennen. Offenbar kommt es bei den experimentellen Bedingungen zu einer Vermischung bzw. Reaktion der Materialien. Die roten Markierungen zeigen den Tiegel aus h-BN, der sich bei den Synthesebedingungen in die extrem harte c-BN Phase umwandelt. Im Innenraum des Tiegels befindet sich die Probe, hier: milchig-weiß. An den Tiegel grenzt orange markiert das Thermoelement (W-Re-Thermodrähte in dünnen Al_2O_3 -4-Loch-Kapillaren).

Mörsern Material heraus, das dann beispielsweise in einem Diffraktogramm als störende Fremdphase auftaucht. Sowohl Achat als auch Korund kommen als Mörsersmaterial aus diesem Grund nicht in Frage: Ihre Härtewerte liegen unterhalb derer der γ -Sialone, wodurch es zu erheblichem Mörserverschleiß bzw. -abrieb käme^[81].

Messung am Synchrotron

Aufgrund des geringen Probenvolumens sowie der vergleichsweise leichten Elemente² in der Verbindung bietet sich eine Diffraktionsmessung an einer Synchrotronstrahlungsquelle an. Der Messplatz B2^[106] am Hamburg Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) im Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) bietet die Möglichkeit, ein solches Experiment mit einem Halogenspiegelofen^[107] durchzuführen (vgl. Abb. 5.3).

²Wenig streuendes Volumen in Verbindung mit geringen Struktur Faktoren führt zu geringer Streuintensität.

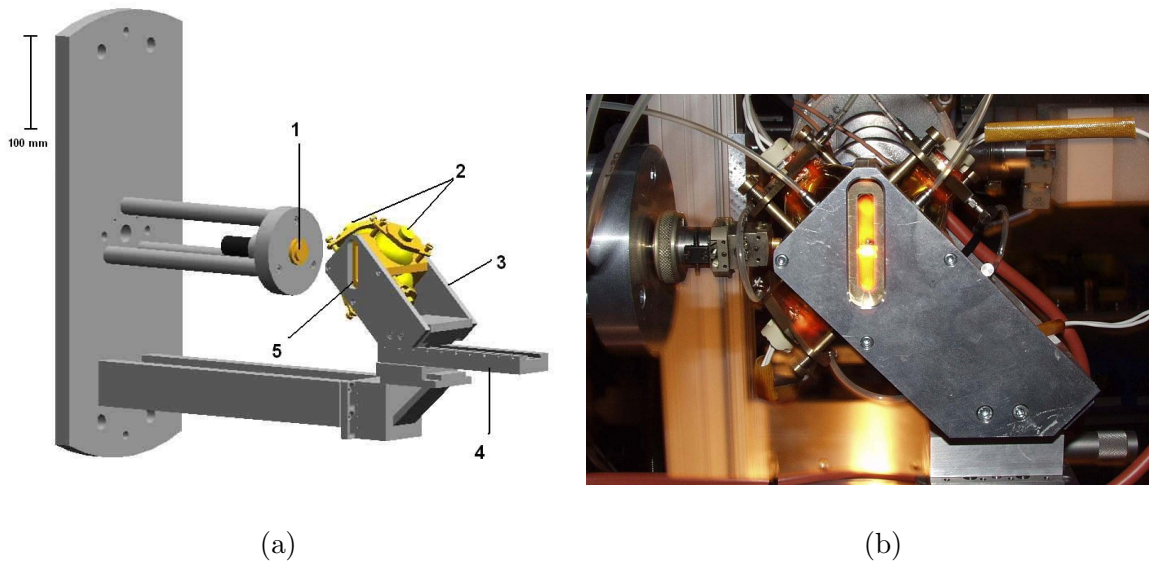


Abbildung 5.3: (a) Schematische Skizze des Halogenspiegelofens: (1) (rotierbarer) Probenhalter, (2) Halogenlampen, (3) (wassergekühlte) Ofenwand, (4) Führungsschiene, um den Ofen in den Strahl bzw. aus dem Strahl zu fahren, (5) Austrittsschlitz. (b) Photographie des Ofens mit Austrittsschlitz in der Bildmitte.

Der Ofen ist nicht luftdicht verschlossen, arbeitet also unter oxidativer Atmosphäre. Vier Halogenlampen mit jeweils bis zu 150 W Maximalausgangsleistung werden auf einen kleinen Bereich ($\sim 0,5 \text{ mm}^3$) – den sogenannten *hot spot* des Ofens – innerhalb des Ofens fokussiert. Dort können lokal sehr hohe Temperaturen (deutlich über 2000°C) erreicht werden.

Durch diesen Aufbau entsteht jedoch auch ein nicht zu vernachlässigender Nachteil, es wird nämlich auf diese Weise sehr schwierig, die exakte Temperatur des *hot spots* bzw. der Probe direkt berührungslos³ zu bestimmen. Auf der der Probe gegenüberliegenden Seite ist eine Führung für ein Thermoelement angebracht. Da es in der näheren Umgebung des *hot spots* jedoch aufgrund seiner geringen räumlichen Ausdehnung zu großen Temperaturgradienten kommen kann, ist die Messung der Temperatur mit starkem Fehler behaftet. Zusätzlich muss der direkte Kontakt zwischen rotierender Probe und Thermoelement aus mechanischen Gründen unbedingt vermieden werden. Durch den so notwendigen Mindestabstand vom Thermoelement zur Probe und damit zum *hot spot* kann die Abweichung von gemessener zu tatsächlicher Temperatur leicht im dreistelligen Bereich liegen (vgl. Tab. 6.3).

³Pyrometer oder eine Thermographie-Kamera sind im Umfang dieses Messstands nicht enthalten.

Platin als Temperaturstandard

Deshalb wurde zusätzlich ein interner Temperaturstandard zur Bestimmung der Proben-temperatur verwendet. Dazu wurde die gut bekannte Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten^[108] eines Temperaturstandards herangezogen. Platin eignet sich hierzu hervorragend^[109,110], weil es aufgrund seiner kubischen Struktur nur wenige scharfe⁴ Reflexe liefert, die die eigentlich zu messenden Reflexe überlagern könnten. Weiterhin zeigt Platin keine Phasenumwandlung von Zimmertemperatur bis zu seinem Schmelzpunkt ($T_m \approx 1770^\circ\text{C}$). Die Temperaturbestimmung erfolgte durch die Analyse des Diffraktogramms nach der Rietveld-methode – also *ex-situ*. Diese Auswertung lieferte die Platingitterkonstanten und somit die tatsächlich auftretenden Temperaturen am Probenort mit einer hohen Genauigkeit.

Die Steuerung der Temperatur erfolgte über einen Eurotherm[®]-Temperaturregler, bei dem in diesem Aufbau jedoch nur die Heizleistung der Halogenlampen vorgegeben werden kann. Das zusätzliche Thermoelement im Ofen ist durch seine Distanz zum *hot spot* zur Erfassung der Temperatur am Probenort ungeeignet. Es ist trotzdem notwendig, weil die elektronische Steuerung ohne Signal des Thermoelements aus Gründen des Arbeitsschutzes nicht funktionieren darf. Um die Abweichung der Temperaturwerte des Thermoelements – welches wie oben erwähnt leicht zu niedrige Werte ausgeben kann – zu den Temperaturwerten, die über die Verfeinerung der Gitterparameter des Platins ermittelt wurden, besser einschätzen zu können, wurden vor dem eigentlichen Experiment mit der Spinell-Sialonprobe zwei Versuche mit Testkörpern (sogenannten *dummies* bzw. Blindproben) durchgeführt. Die Blindproben waren derart präpariert, dass sie in Form und Größe der Spinell-Sialonprobe entsprachen. Es handelte sich hierbei um β -Sialone mit dem gleichen Substitutionsgehalt ($\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ mit $z = 2,2$) wie demjenigen der γ -Sialonprobe ($\gamma\text{-Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{4-x}$ mit $x = 1,1$). Auf diese Art sollte ein grobes Temperaturprogramm zur Messung des Spinell-Sialons erstellt werden. Dies geschah unter der Vorgabe, die unbekannte Zersetzungstemperatur keinesfalls zu erreichen.

Vorversuche mit β -Sialon zur Erstellung eines Temperaturprogramms

Im ersten der beiden Vorversuche mit den Blindproben wurde die Heizleistung dann so eingestellt, dass sich daraus (vom Thermoelement gemessene) Temperaturen in 100°C -Schritten ergaben, um die wirklich auftretenden Temperaturen durch spätere Auswertung zu bestimmen. Folgende Temperaturwerte wurden dabei für die erste Blindprobe in $^\circ\text{C}$ eingestellt: Zimmertemperatur, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800. Nach dem Erreichen des Sollwerts wurde 10-15 Minuten abgewartet, um sicherzustellen, dass sich die Probe im thermischen Gleichge-

⁴Mit scharf ist in diesem Zusammenhang eine geringe Halbwertsbreite des Reflexes gemeint.

wicht befand. Anschließend wurden Heizleistung sowie Sollwert der Temperatur notiert und die Diffraktionsmessung vorgenommen. Im zweiten Vorversuch wurde dann die Temperatur sukzessive so weit gesteigert, bis sich eine Veränderung im Diffraktogramm – durch Oxidation oder Zersetzung – erkennen ließ. Unter der Annahme, dass sich die Hochtemperaturphase nicht unterhalb dieser Temperatur zersetze, wird so ein Wert ermittelt, der nicht überschritten werden sollte, um weitergehende Oxidation bzw. Zersetzung des Materials zu verhindern.

Als weiterer Richtwert für die Maximaltemperatur des Experiments wurden zudem die Daten für das Endglied der festen Lösung der Hochdruckmodifikation $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ herangezogen, die von Jiang *et al.*^[111] berichtet wurden. $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ zeigt demnach keine Änderung der Reflexe im Diffraktogramm in Luft bis 1673 K (1400°C) und gilt daher – zumindest für die Dauer der Messung – als thermisch stabil bis zu dieser Temperatur. Beim nächsten in oben genannter Publikation aufgenommenen Diffraktogramm bei 1873 K (1600°C) sind zusätzliche Reflexe erkennbar, die $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ und $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ zugeordnet werden können. Die Temperatur, bei der der γ -Polymorph thermisch nicht mehr stabil ist, muss somit im Bereich zwischen 1673-1873 K liegen.

Messung des Spinell-Sialons

Das massive, einphasige Stück Spinell-Sialon wurde an einer Korundkapillare befestigt (vgl. Abb. 5.4). Diese wurde bei diesem Aufbau horizontal auf dem rotierbaren Probenhalter angebracht und ragte seitlich in den Ofen hinein. Damit die Probe während der Rotation nicht herausfallen konnte, musste sie fixiert werden.

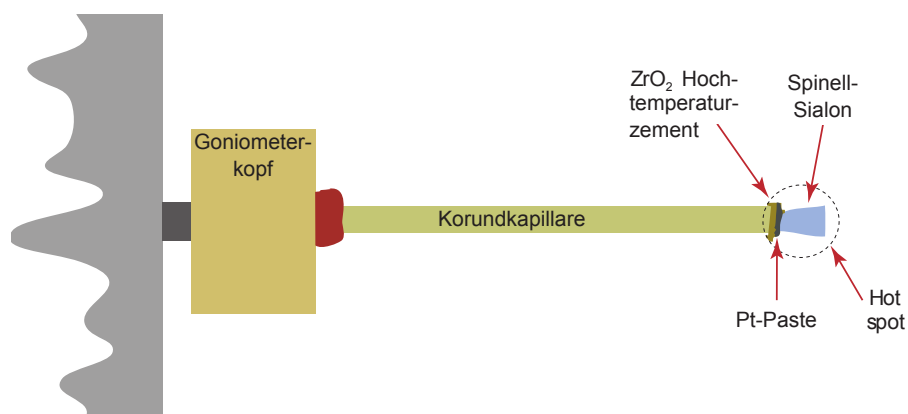


Abbildung 5.4: Schematische Zeichnung des zur Messung verwendeten Aufbaus. Die Teile von links nach rechts: rotierbarer Probenhalter, Goniometerkopf, Korundkapillare, Zirkonoxid (Hochtemperaturkleber), Platinpaste, Probe (Spinell-Sialon). Zur Verdeutlichung ist die ungefähre Ausdehnung des *Hot spots* zusätzlich gekennzeichnet.

Dies geschah mit dem Hochtemperaturzement „904 zirconia ultrahigh-temp adhesive, Cotronics Corp., Brooklyn, NY, USA“. An den äußeren Rand der Korundkapillare wurde dann als Temperaturstandard ein wenig Platinpaste „Chempur platinum conducting paste 71% Pt“ aufgetragen. Um chemische Reaktionen des Standards mit der Probe auszuschließen, wurde die Platinpaste nur auf die Kapillare bzw. den Hochtemperaturkleber aufgebracht.

Von der Spinell-Sialonprobe wurde in diesem Fall nur ein vollständiges Diffraktogramm im Winkelbereich von $8\text{--}37,3^\circ$ (2θ) mit einem Szintillationszähler aufgenommen (vgl. Abb. 5.5).

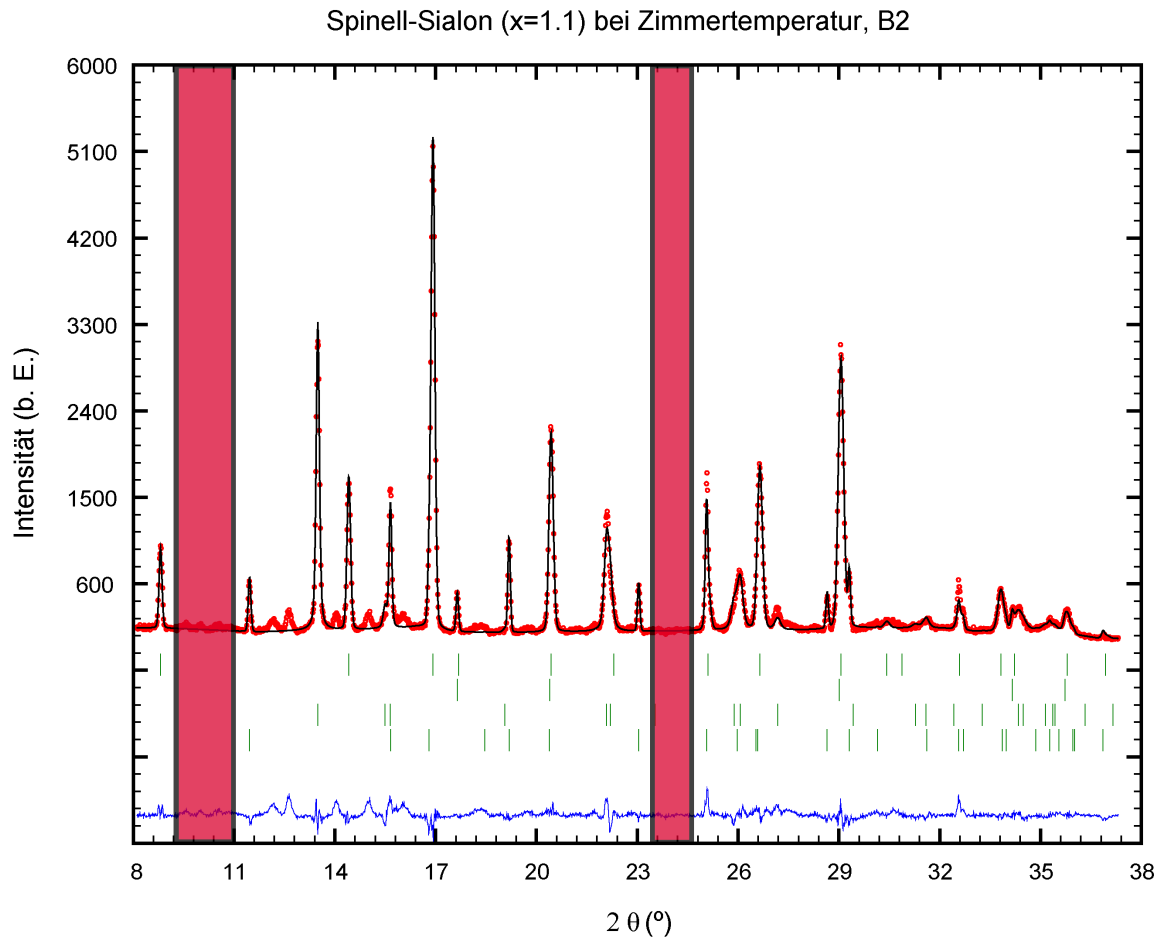


Abbildung 5.5: Vollständiges Diffraktogramm, bei Zimmertemperatur aufgenommen. Folgende Phasen kommen in der Verfeinerung vor (von oben nach unten): $\gamma\text{-Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{4-x}$ (mit $x = 1.1$), Platin(-paste) – interner Temperaturstandard, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kapillare zur Fixierung der Probe, tetragonales ZrO_2 (Hochtemperaturzement). Die roten Flächen markieren die Bereiche, welche zur Messzeitminimierung nicht gemessen wurden. In diesen Bereichen kommen keine Reflexe der relevanten Phasen vor. Die blaue Linie repräsentiert die Differenzkurve zwischen errechneten und gemessenen Daten.

Um die Auflösung zu definieren, wurden als optisches Element planparallele Metallfolien (Sollerblenden) in den Strahlengang eingebracht. Das Diffraktometer wurde somit auf maximale Intensität bei hinreichender Auflösung und kurzer Messzeit optimiert, wobei die Auflösung bei diesen Untersuchungen etwa $0,1^\circ$ (2θ) betrug. Das vollständige Diffraktogramm wurde bei Zimmertemperatur bei einer Wellenlänge von $\lambda = 0,695217 \text{ \AA}$ aufgenommen. Der Winkelbereich ist durch den Öffnungswinkel des Austrittsschlitzes des Ofens begrenzt. Durch die niedrige Wellenlänge konnten jedoch die ersten 16 Reflexe des Spinell-Sialons gemessen werden. Nach der Analyse des vollständigen Diffraktogramms wurden aus Gründen der Messzeitminimierung nur bestimmte Winkelbereiche gemessen und solche Winkelbereiche ausgeschlossen, in denen keine Reflexe auftraten. Die ausgesuchten Winkelbereiche waren $8-9^\circ$, $11-23,25^\circ$ und $25-37,3^\circ$ (2θ).

5.1.3 Messung der Kompressibilität in der Diamantstempelzelle (DAC)

Um das Kompressionsverhalten von Spinell-Sialon *in-situ* mit Röntgendiffraktion zu untersuchen, wurde ein Stück aus der Probe HP_Sial42⁵ (mit $z = 2,1$) entsprechend präpariert. Das gleiche Probenstück wurde zur Untersuchung verschiedener Druckbereiche zusammen mit unterschiedlichen Druckmedien in eine *four-pin-type*-Diamantstempelzelle überführt. Die Flächen (Ambosse), die zur Aufbringung des Drucks genutzt werden konnten, wiesen einen Durchmesser von $30 \mu\text{m}$ auf. Die metallische Dichtung zur Begrenzung des dem Druck ausgesetzten Volumens bestand aus Rhenium. Diese Dichtung wurde vor Beginn des Experiments auf eine Dicke von etwa $30 \mu\text{m}$ vorverdichtet. In dem in Bayreuth verwendeten Aufbau wird auf die Diamanten zusätzlich ein Sockel aus kubischem Bornitrid montiert, welches wie Diamant röntgentransparent ist. Es kamen zwei unterschiedliche Druckmedien zum Einsatz: Für den Bereich von $0-10 \text{ GPa}$ wurde eine Methanol-Ethanol-Wasser-Mischung (16:4:1) verwendet, für den Druckbereich über 10 GPa wurde die Zelle mit Neon beladen. Für den niedrigen Druckbereich wurde ausschließlich ein zusätzlich in das Probenvolumen eingebrachter Rubinsplitter verwendet. Durch die Messung der Verschiebung der Fluoreszenzlinie des Rubins nach Anregung mit einem Laser konnte der Druck bestimmt werden. Zur Druckkalibration bei den hohen Druckbereichen wurde dem Probenvolumen metallisches Kupfer als Marker zugefügt. Durch die Bestimmung der Gitterkonstanten des Kupfers in der anschließenden Rietveldanalyse konnte der jeweils vorherrschende Druck ermittelt werden. Das verwendete Diffraktionssystem war mit einer Drehanode (*Rigaku FR-D high brilliance*), konfokaler Max-Flux-Optik (*Rigaku Osmic, Inc.*) sowie einem CCD-Flächendetektor (*Smart Apex 4K*)

⁵Eine Probe von Marcus Schwarz.

ausgestattet. Die Mo-Röntgenanode wurde bei einer Leistung von 3,3 kW betrieben. Es kam dabei kein Monochromator zum Einsatz – daher wurde sowohl $K_{\alpha 1}$ - als auch $K_{\alpha 2}$ -Strahlung zur Beugung benutzt. Der Öffnungswinkel der Diamantstempelzelle ließ bei diesem Aufbau lediglich Messungen im Winkelbereich von $5\text{--}35^\circ$ (2θ) zu. Auf diese Art wurden sechs Messungen in einer Methanol-Ethanol-Wasser-Mischung durchgeführt und 15 bei hohen Drücken (in Neon) durchgeführt.

5.2 Spektroskopie

5.2.1 Röntgenabsorptions- und Röntgenemissionsspektroskopie

Die Methoden *Soft X-Ray absorption spectroscopy* und *Soft X-Ray emission spectroscopy* können in Kombination verwendet werden, um den Abstand zwischen Valenzband und Leitungsband eines Festkörpers⁶ zu messen. Im Folgenden soll kurz auf die Theorie sowie den grundlegenden Aufbau solcher Messapparaturen eingegangen werden.

Röntgenabsorptionsspektroskopie

Der Begriff Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) fasst mehrere Methoden (z. B. EXAFS⁷, NEXAFS/XANES⁸) zusammen und ist somit als Sammelbegriff anzusehen. Diesen Methoden ist gemein, dass die Absorption von Röntgenstrahlung im Bereich einer Absorptionskante (vgl. Abb. 5.6) gemessen wird. Genügt die Energie eines Röntgenquants, um ein Elektron aus einem (kernnahen) Orbital herauszulösen, so steigt bei der entsprechenden Energie die Absorption der Röntgenstrahlung stark an. Da die Energien der Absorptionskanten sowohl element- als auch orbitalabhängig sind, muss folglich eine Röntgenquelle verwendet werden, bei der die Wellenlänge bzw. Energie in einem weiten Bereich durchstimmbare ist. Für diesen Zweck wird monochromatisierte Synchrotronstrahlung verwendet, die an Elektronen- oder Positronenspeicherringen verfügbar ist.

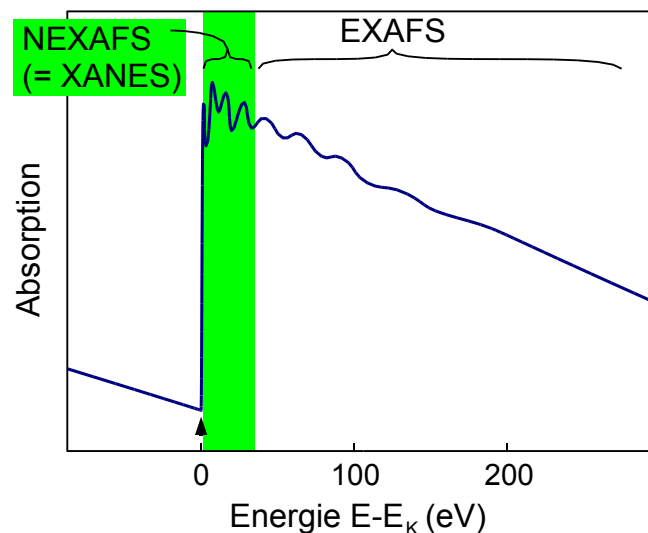


Abbildung 5.6: Schematische Skizze zur Trennung der Energiebereiche von NEXAFS/XANES und EXAFS. Zur Verdeutlichung wurde die Energieachse auf die Kantenenergie (E_K) bezogen.

⁶Mit erheblichem Mehraufwand ist es auch möglich, flüssige oder gasförmige Phasen zu messen.

⁷EXAFS: *Extended X-ray absorption fine structure*.

⁸NEXAFS: *Near-edge X-ray absorption fine structure*, XANES: *X-ray absorption near-edge structure*.

Die Röntgenstrahlung wird in weiche, mittlere und harte Röntgenstrahlung unterteilt. Die weiche Röntgenstrahlung, mit der die im Folgenden beschriebenen Experimente durchgeführt wurden, schließt sich im elektromagnetischen Spektrum an die extreme Ultraviolettstrahlung an (ab ca. 50 nm bzw. 25 eV) und erstreckt sich bis in den Bereich der harten Röntgenstrahlung, welcher bei etwa 5 pm bzw. 250 keV endet. Der spektrale Bereich, der mit der Methode *Soft X-ray absorption spectroscopy* untersucht wird, bewegt sich in dem Bereich, in dem gebundene Elektronen angeregt werden können (von ca. 0,1–100 keV).

Trifft ein Röntgenquant hinreichender Energie auf ein (kernnahes) Elektron, so kann dieses durch Absorption des Quants in einen unbesetzten Zustand angeregt oder photoemittiert werden. Der Zerfall des angeregten Zustands kann über zwei Pfade erfolgen: Mit deutlich höherer Wahrscheinlichkeit (ca. 99%) wird dieser Zustand strahlungslos zerfallen (Auger-Elektron), oder der Zerfall findet unter Emission eines Photons statt, dessen Energie der des entsprechenden Übergangs entspricht. Daraus geht hervor, dass – neben der Transmissionsmessung, bei der das Verhältnis der Intensitäten vor und nach der Probe bestimmt wird – grundsätzlich zwei andere Möglichkeiten zur Messung der Absorption zur Verfügung stehen: Entweder werden die Auger-Elektronen oder die von der Probe emittierten Photonen detektiert.

Auger-Elektronen- und Probenstrommessung (TEY)

Die hochenergetischen Auger-Elektronen werden bereits nach einer freien Weglänge von $\sim 0,5\text{--}5$ nm inelastisch gestreut und übertragen dabei ihre Energie zu großen Teilen auf andere Elektronen. Wenn zur Messung ausschließlich Auger-Elektronen selektiert werden (*Auger electron yield*), so ist die gewonnene Information auf wenige Nanometer unterhalb der Oberfläche begrenzt – also stark oberflächensensitiv. Sollen alle von der Probe emittierten Elektronen detektiert werden (*Total electron yield*, TEY), so kann direkt mit einem Sekundär- oder Mehrkanalelektronenvervielfacher gemessen werden. Dadurch wird die Informationstiefe um einige Nanometer erweitert. Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Absorption über den sogenannten Entladungsstrom zu bestimmen. Der Entladungsstrom ist der Strom, der benötigt wird, um der Aufladung der Probe durch die Entsendung von Elektronen entgegenzuwirken bzw. die Probe elektrisch neutral zu halten. Die Voraussetzung dafür ist jedoch, dass die Primärintensität (I_0) mit der gleichen Methode ermittelt wird wie diejenige für den Probenstrom. In der Regel wird die Primärintensität mit einem Goldnetz⁹ gemessen, die Absorption ergibt sich dann aus dem Quotienten der beiden Intensitäten bzw. der Normierung auf die Primärintensität (I_{Probe} / I_0).

⁹Gold ist dazu gut geeignet, weil es ein (weitgehend) inertes Material ist und im Energiebereich der weichen Röntgenstrahlung kaum Absorption zeigt.

Fluoreszenzmessung (TFY)

Neben der Detektion der Elektronen können auch die von der Probe emittierten Photonen gemessen werden (*Total fluorescence yield*, TFY). Allerdings ist die Aussendung eines Photons weniger wahrscheinlich ($< 1\%$) als der Zerfall eines angeregten Zustands über ein Auger-Elektron. Dafür sind im Gegensatz zu den kurzen freien Weglängen der Elektronen die Absorptionslängen für Photonen deutlich länger. Werden diese also detektiert, so ist es wahrscheinlicher, dass ihre Information aus dem Volumen des Materials stammt. Wenn für eine spektroskopische Untersuchung eher die Volumeneigenschaften interessant sind – z. B. wenn bekannt ist, dass es an der Oberfläche des Materials oft zu Verunreinigungen kommt –, dann wird die TFY-Messung bevorzugt.

In beiden Fällen wird die Intensität der detektierten Elektronen/Photonen als Funktion der Anregungsenergie aufgezeichnet. Die absorbierte Intensität verhält sich zur Anzahl der Sekundärelektronen/emittierten Photonen ungefähr proportional¹⁰. Die Entscheidung darüber, welches Signal (TEY/TFY) gemessen werden soll, ist sehr stark probenabhängig und unter anderem mit folgenden Fragestellungen verknüpft¹¹:

- Welche Elemente sind in der Probe vorhanden? – Weil Absorption und Extinktion elementabhängig sind.
- Welche Elemente sollen gemessen werden? – Wenn bspw. Sauerstoff in einem Material gemessen werden soll, von dem bekannt ist, dass sich an der Oberfläche schnell Oxidschichten bilden (z.B. Si), so ist eine TEY-Messung wenig sinnvoll.
- Welche Kante soll gemessen werden? – Weil der Energiebereich, in dem gemessen werden kann, je nach Synchrotron stark unterschiedlich sein kann. Unter Umständen ist es so nicht möglich eine bestimmte gewünschte Energiekante zu messen, weil diese außerhalb des erreichbaren Energiebereichs liegt.
- In welcher Konzentration liegt das zu messende Element vor? – Bei sehr geringen Konzentrationen kann es zu Problemen führen, weil das Signal zu schwach ist. Ist die Konzentration hingegen zu hoch, kann es zu Selbstabsorption führen, die ein Spektrum verfälschen kann.

¹⁰Streng genommen ist die absorbierte Intensität proportional zum Absorptionsquerschnitt.

¹¹Grundsätzlich ist eine Messung beider Signale vorzuziehen, da auf diese Weise ein gutes Abbild der elektronischen Zustände ober- und unterhalb der Fermi-Energie erhalten werden kann. Trotzdem ist oftmals aus Gründen der Messzeitminimierung – manchmal auch aus rein messpraktischen Gründen – eine Entscheidung für eines der beiden Signale zu treffen.

- Soll der Fokus der Untersuchung auf dem Volumen des Materials oder auf dessen Oberfläche liegen? – TEY ist oberflächensensitiv. Die Absorptionslänge von Photonen ist signifikant höher, daher ist TFY in der Lage auch das Volumen des Materials zu charakterisieren.
- Ist das Material elektrisch isolierend? – Weil eine starke Aufladung der Probe aus Messgründen verhindert werden sollte.

Die chemische Zusammensetzung der Probe hat verschiedenartigen Einfluss auf die jeweilige Signalstärke, da sowohl Absorption wie auch Extinktion elementabhängig sind. Die Fluoreszenzausbeute ist ebenfalls elementabhängig, weil sie abhängig von der Ordnungszahl Z des entsprechenden Elements ist. Abbildung 5.7 zeigt den Verlauf der Fluoreszenzausbeute der K- und L-Schalen in Abhängigkeit von Z . Der Graph repräsentiert die Wahrscheinlichkeit, mit der ein entstandenes Loch¹² in einer K- oder L-Schale durch einen Strahlungsprozess (die Emission eines Röntgenquants) wieder gefüllt wird. Weil die Fluoreszenzausbeute für leichte Elemente (niedriges Z) vergleichsweise gering ist, lassen sich diese besser im TEY-Modus messen. Bereits ab $Z=30$ (Zink) hingegen beträgt die Fluoreszenzausbeute etwa 50% und ist somit hoch genug, um ein akzeptables TFY-Messsignal zu erhalten. Dazu in Konkurrenz stehen die strahlungslosen Prozesse: Auger-Übergang und Coster-Kronig-Übergang¹³, wobei letzterer nur bei Löchern von Unterschalen der Schalen L_I oder L_{II} auftritt.

Die Zahl der emittierten Auger-Elektronen hängt ebenso von der Ordnungszahl Z des untersuchten Elements ab, sie verhält sich invers zur Fluoreszenzausbeute. Die höchste Anzahl an Auger-Elektronen wird von sehr leichten Elementen emittiert. Mit zunehmender Ordnungszahl wird dagegen hauptsächlich Röntgenstrahlung emittiert, sodass die chemische Analyse mit Auger-Elektronen-Spektroskopie auf leichtere Elemente beschränkt ist.

¹²Ein (gedachter) positiv geladener Ladungsträger, der das Fehlen eines Valenzelektrons darstellt. Wird auch als Defektelektron oder Elektronenfehlstelle bezeichnet.

¹³Ein Spezialfall des Auger-Übergangs, bei dem das Loch durch ein Elektron einer höheren Unterschale gefüllt wird.

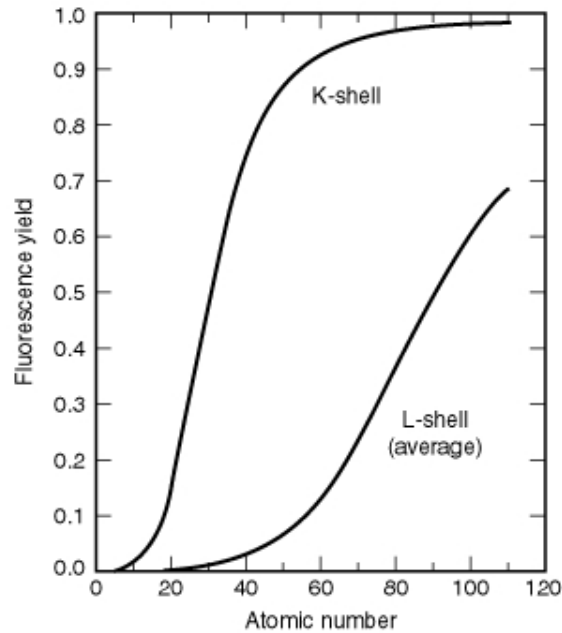


Abbildung 5.7: Fluoreszenzausbeute für K- und L-Schalen in Abhängigkeit der Ordnungszahl Z ^[112–114]. Die Kurve für die L-Schalen ist eine Mittelung über die effektiven Ausbeuten der L_I -, L_{II} - und L_{III} -Schalen. Diese unterscheiden sich in der Regel aber um weniger als 10% voneinander.

Röntgenemissionsspektroskopie

Röntgenemissionsspektroskopie (hier: *Soft X-ray fluorescence spectroscopy*, SXFS) wird vielfach auch als Röntgenfluoreszenzspektroskopie bezeichnet. Eine Probe wird durch Strahlung¹⁴ so angeregt, dass kernnahe Elektronen aus inneren Schalen der Atome herausgeschlagen werden. Die entstandenen Löcher werden durch Elektronen aus höheren Energieniveaus besetzt. Die Energiedifferenz, die das Elektron aufgrund des Energieerhaltungssatzes nicht beibehalten kann, wird als Röntgenquant (Fluoreszenzstrahlung) mit elementspezifischer Frequenz abgegeben. Erfolgt die Anregung im Bereich weicher Röntgenstrahlung, so wird es möglich, die Feinstruktur aufzulösen. Diese verändert sich in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung des Elements und lässt so Rückschlüsse auf die lokale Struktur sowie Orbital- und Spin-Symmetrie zu. Entspricht die Anregungsenergie der Energie eines gebundenen kernnahen Elektrons, so wird der (Photonen-)Streuprozess um ein Vielfaches verstärkt. Dieser Effekt wird als resonante inelastische Röntgenstreuung (*Resonant inelastic x-ray scattering*, RIXS) bezeichnet. Das

¹⁴Hier: Röntgenstrahlung. Die Anregung ist aber auch mit Gamma- oder Ionenstrahlung sowie durch Elektronen möglich.

Spektrometer der *beamline*¹⁵ 8.0.1 des Synchrotrons *Advanced Light Source* (ALS) in *Berkeley, USA*, ist in der Lage, Sekundärfluoreszenz im Energiebereich von 40-1000 eV zu detektieren (vgl. Abb. 5.8).

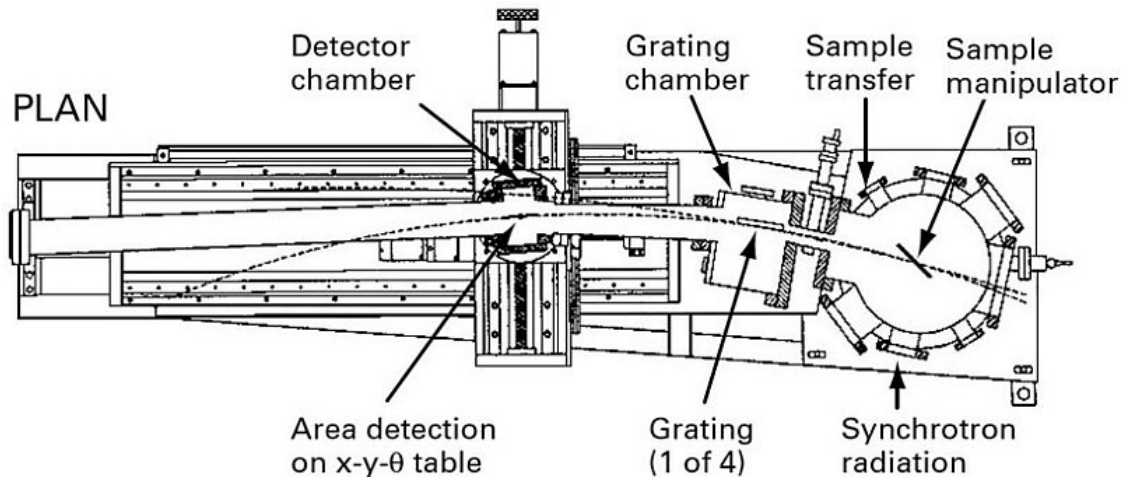


Abbildung 5.8: Schematische Zeichnung des SXFS-Spektrometers der *beamline* 8.0.1 der *Advanced Light Source* (ALS), der Dokumentation^[115] entnommen.

Die von der Probe emittierten Röntgenquanten werden durch vier austauschbare Beugungsgitter (600 und 1500 Linien/mm jeweils mit Radien von 5 und 10 m) nach ihrer Wellenlänge getrennt. Durch die Wahl des Beugungsgitters wird der Energiebereich der Messung vorgegeben, dadurch ist ein Energiebereich von 40-1000 eV zugänglich. Die Beugungsgitter sind gekrümmt, sodass sie gleichzeitig fokussieren und beugen. Nach seinem Erfinder Henry Augustus Rowland, einem US-amerikanischen Physiker benannt, werden solche röntgenoptischen Elemente bzw. deren Radien als Rowlandkreise bezeichnet. Durch die unterschiedlichen Radien der Beugungsgitter muss der Detektor verschiebbar sein, damit der Mehrkanalelektronenvervielfacher (montiert auf einem x-y- θ -Tisch) auf dem Fokussierungskreis (Rowlandkreis) bleibt.

Während die Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) die elektronische Struktur des Leitungsbands – also die unbesetzten elektronischen Zustände – eines gegebenen Elements abzubilden vermag, kann mittels der Röntgenemissionspektroskopie (SXFS) die elektronische Struktur der besetzten Zustände (Valenzband) abgebildet werden. Die Kombination der Ergebnisse der Messungen von NEXAFS und SXFS für ein bestimmtes Element auf einer Energieskala liefert die lokalisierte partielle Zustandsdichte¹⁶ der besetzten und unbesetzten Zustände in der Nähe der Fermienergie aus der die elektronische Bandlücke abgeschätzt werden kann (vgl. Abb. 5.9).

¹⁵Das englische Wort *beamline* bezeichnet das Strahlrohr an einem Synchrotronspeicherring; manchmal wird es als Synonym für „Messplatz“ verwendet.

¹⁶LPDOS: *localized partial density of states*.

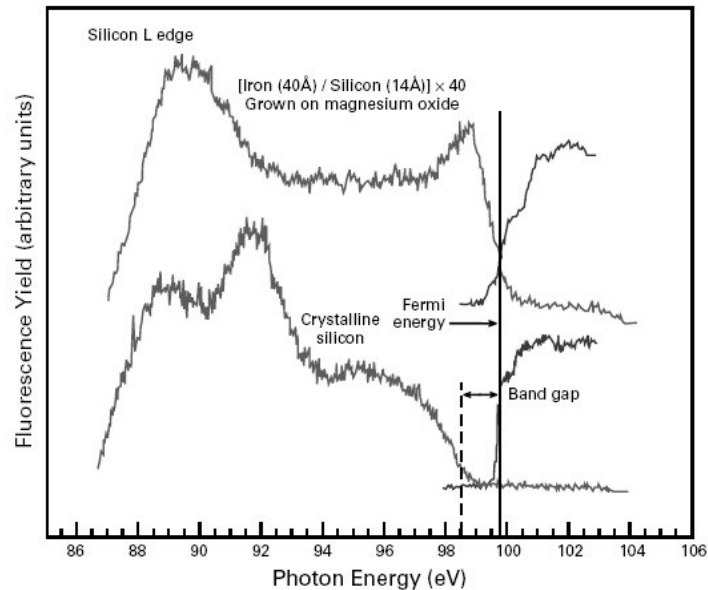


Abbildung 5.9: Emissions- und Absorptionsspektren der Si-L-Kante. Die oberen Spektren zeigen ein Eisensilicid, die Überlappung der besetzten und unbesetzten elektronischen Zustände zeigt, dass es sich hierbei um ein metallisches Material handelt. Im Gegensatz dazu ist im unteren Teil der Abbildung kristallines Si (*Wafer*, Halbleiter) zu sehen. Hier ist eine deutliche Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband erkennbar; der Wert der Bandlücke lässt sich auf $\sim 0,9$ eV beziffern. Alle Spektren wurden an der *beamline* 8.0.1 der *Advanced Light Source* (ALS) gemessen und sind der Dokumentation^[115] entnommen.

Experimentelle Bedingungen

Weil die Energieskala nicht absolut kalibriert ist, muss mit den zu messenden Proben eine Referenzsubstanz vermessen werden, auf deren (bekannten) Wert die Energieskala dann später bezogen wird. Im Falle der Si $L_{2,3}$ -Kante kann z. B. sowohl reines Silicium (üblicherweise ein Stück eines Si-Wafers) oder SiO_2 als Referenzsubstanz verwendet werden. Diese wird entweder vor oder nach allen Messungen, die diese Kante betreffen, durchgeführt. Die Verschiebung der Energieskala, die sich aus der Differenz der gemessenen Position eines bestimmten Peaks zu dem bekannten Wert ergibt, wird dann auf alle anderen in diesem Messzyklus an dieser Energiekante gemessenen Spektren angewendet. In Tabelle 5.1 werden die verwendeten Kalibrationssubstanzen genannt.

Ist es unter Zuhilfenahme des stärksten Peaks (in der Tabelle: SXFS 1 bzw. NEXAFS 1) nicht möglich, die Energieskala zu kalibrieren, so kann der nächststärkere Peak (in der Tabelle: SXFS 2 bzw. NEXAFS 2) des entsprechenden Elements zur Kalibration verwendet werden. In manchen Fällen zeigt das entsprechende Spektrum nur einen ausgeprägten Peak. Anhand der Tabelle wird auch ersichtlich, dass Aluminium keines der Elemente ist, welches regelmäßig

Tabelle 5.1: Kalibrationssubstanzen, die von der Arbeitsgruppe um Prof. Moewes zur Kalibration der Energieskala verwendet werden.

Kante	Probe	SXFS 1 [eV]	SXFS 2 [eV]	NEXAFS 1 [eV]	NEXAFS 2 [eV]
Si L _{2,3}	SiO ₂	88,3	94,2	108,1	x
Si L _{2,3}	Si	89,4	91,9	100,8	x
C K _α	HOPG [†]	272,0	277,0	285,4	~291,5
Ca L _{2,3}	CaF ₂	339,4	341,2	350,4	353,7
N K _α	h-BN	392,6	394,4	402,1 (TFY)	x
Sr L _{2,3}	h-BN	392,6	394,4	402,1 (TFY)	x
Ti L _{2,3}	TiO ₂	451,0	x	x	468,5
Ti L _{2,3}	Ti-Folie	452,2	458,4	457,2	x
O K _α	BGO [‡]	526,4	x	532,7 (TFY)	x
O K _α	MgO	525,5	x	540,1 (TFY)	x
Mn L _{2,3}	Mn-Folie	637,4	648,8	640,8	652,2
F K _α	CaF ₂	676,1	x	688,9 (TFY)	x
Fe L _{2,3}	Fe-Folie	705,0	718,5	708,4	721,9
Co L _{2,3}	Co-Folie	776,2	791,4	779,5	794,7
Ni L _{2,3}	Ni-Folie	851,5	868,8	853,7	871,0
Cu L _{2,3}	Cu-Folie	929,7	949,8	x	x
Zn L _{2,3}	Zn-Folie	1011,7	1034,7	x	x

[†] HOPG: *Highly Ordered Pyrolytic Graphite*; hoch orientierter pyrolitischer Graphit.

[‡] BGO: Bismutgermanat (Bi₄Ge₃O₁₂).

gemessen wird. Das begründet sich durch die geringe Energie, bei der die Al L_{2,3}-Kante auftritt (76,7-83 eV), denn diese Energie ist die kleinstmögliche, bei der die *beamline* 8.0.1 des ALS betrieben werden kann. Die Lücke des Undulators, welche die Energie der erzeugten Synchrotronstrahlung bestimmt, gelangt bei diesem Wert an ihren kleinstmöglichen Abstand. Weil die Anlage hier am Minimum arbeitet, besteht hier nur ein vergleichsweise geringer Photonenfluss.

Die Kalibrationssubstanzen für die β - und γ -Sialone, die vermessen wurden, waren:

- SiO₂ für die Si L_{2,3}-Kante

- Aluminiumfolie für die Al $L_{2,3}$ -Kante
- Bismutgermanat ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) für die O K_α -Kante
- hexagonales Bornitrid (h-BN) für die N K_α -Kante.

Je nach Kantenenergie kommen drei unterschiedliche, drehbare sphärische Beugungsgitter¹⁷ zum Einsatz. Im Bereich von etwa 80-200 eV wird das LEG (*low energy grating*, 150 Striche/mm) verwendet. Der mittlere Energiebereich von etwa 200-580 eV wird durch das MEG (*medium energy grating*, 380 Striche/mm) abgedeckt, dem sich der Bereich für das HEG (*high energy grating*, 925 Striche/mm) von etwa 580-1400 eV anschließt. Die genannten Werte gelten lediglich als Richtwerte, weil das Zusammenspiel zwischen spektraler Auflösung und Photonenfluss zusätzlich durch die Verwendung von Oberschwingungen des Undulators beeinflusst wird.

Von folgenden Proben wurden Emissions- sowie Absorptionsspektren aufgenommen:

- β - Si_3N_4
- β -Sialone mit $z = 2,0; 2,2; 4,0$ und $4,2$
- γ -Sialone mit $x = 1,0; 1,1;$ und $2,0$ ¹⁸.

¹⁷Die Beugungsgitter bestehen aus Metallklötzen, in die in regelmäßigen Abständen Stufen eingelassen sind, welche je einen bestimmten Winkel aufweisen.

¹⁸Die x -Werte entsprechen den z -Werten 2,0; 2,2 und 4,0.

5.2.2 Magnetische Kernspinresonanzspektroskopie

Mit der Kernspinresonanzspektroskopie (*Nuclear magnetic resonance*, NMR) können Informationen bezüglich der Nahordnung eines Stoffes gewonnen werden. Durch die Untersuchung der elektronischen Umgebung eines Atoms kann durch die Wechselwirkung mit seinen nächsten Nachbarn auf dessen Bindungsverhältnisse geschlossen werden – insbesondere auf Geometrie und Symmetrie. Dazu muss der zu untersuchende Kern ein magnetisches Moment aufweisen¹⁹. Durch Anlegen eines starken externen Magnetfeldes B_0 kommt es bei einem NMR-aktiven Kern aufgrund des Zeemann-Effekts zur Entartung der magnetischen Zustände. Die sogenannte chemische Verschiebung wird immer auf eine Referenzsubstanz bezogen – diese sollte möglichst ausschließlich ein intensives Signal liefern und weitgehend chemisch inert sein. Durch den Vergleich mit anderen Spektren kann über die chemische Verschiebung auf die lokale chemische Umgebung des untersuchten Atomkerns geschlossen werden, beispielsweise auf Anzahl und Art eines Liganden. Für flüssige oder gelöste Stoffe ist die NMR eine inzwischen standardisierte Methode. Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung von Festkörpern kommt es aufgrund von anisotropen Wechselwirkungen zu einer starken Linienverbreiterung, welche die Auswertung der Signale erschweren bzw. unmöglich machen kann. Um diesen Effekt zu minimieren, wird die Probe in einem bestimmten Winkel – dem sogenannten *magic angle* – zum externen Magnetfeld mit hohen Rotationsgeschwindigkeiten gedreht (*Magic angle spinning*, MAS-NMR). Dadurch kommt es zu einer Mittelung aller dipolaren Wechselwirkungen, welche in der Folge nicht mehr im Spektrum auftreten.

Die Proben wurden an einem MAS-NMR-Spektrometer MSL 300 der Firma Bruker mit supraleitendem 7 Tesla-Magnet gemessen. Die Resonanzfrequenz betrug 59,62 MHz, die Rotationsfrequenz lag bei 4,6 kHz, rotiert wurde in einem 7 mm-Zirkoniumdioxid-Rotor mit Einsatz für geringe Probenmengen. Die Pulslänge betrug 4,9 μ s und die Wiederholzeit war 20 s. Insgesamt wurden 12600 Scans akkumuliert und als äußerer Standard wurde Tetramethylsilan (TMS) verwendet (0 ppm).

5.3 Mechanische Eigenschaften

Die Proben, die einer Härtemessung unterzogen werden sollten, wurden entsprechend der im Abschnitt 2.1.5 „Vickershärte“ auf Seite 16 genannten DIN-Vorschriften präpariert. Dazu wurden die Proben in Epoxidharz eingebettet und anschließend planparallel geschliffen. Der Schleifvorgang wurde mit grobem SiC-Schleifpapier begonnen und mit Diamantschleifscheiben

¹⁹Dies ist der Fall für Isotope, die entweder eine ungerade Anzahl an Nukleonen (Protonen + Neutronen) oder eine ungerade Ordnungszahl aufweisen.

unterschiedlicher Körnung (von grob nach fein) fortgesetzt. Ein Schleifvorgang war beendet, wenn die Riefen des vorherigen Schleifvorgangs nach lichtmikroskopischer Kontrolle beseitigt waren. Die Diamantschleifscheibe mit der feinsten Körnung wies Partikelgrößen von $6\text{ }\mu\text{m}$ auf. Die Politur erfolgte auf mit destilliertem Wasser angefeuchteten Poliertüchern, auf die eine Diamantpaste mit Partikelgrößen von $3\text{ }\mu\text{m}$ (und zuletzt mit $1\text{ }\mu\text{m}$) aufgetragen wurde. Die präparierten Oberflächen wurden nach jedem Schleif- bzw. Poliervorgang gründlich gereinigt. Die Einhaltung der DIN-Vorgaben bezüglich der Annäherungsgeschwindigkeit sowie der Verweildauer des Indenters wurden automatisch vom Härteprüfgerät erfüllt.

Am Härteprüfgerät LECO® M-400-G2 Hardness Tester wurden pro Last 3-5 Eindrücke erzeugt. Diese wurden anschließend an einem optischen Mikroskop (mit 55-facher Vergrößerung) vermessen. Es wurden Vickerseindrücke mit folgenden Lasten angefertigt: 50, 100, 200, 300, 500, 1000 und 2000 g. Zudem wurden jeweils drei Knoopindrücke mit einer Last von 2000 g zur Abschätzung des E-Moduls erstellt und vermessen.

5.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an den Transmissionselektronenmikroskopen (TEM) CM 12 ST bzw. CM 20 ST (Philips) und JE3010 (Jeol) durchgeführt. Alle TEM nutzen eine LaB_6 -Kathode als Elektronenquelle; die Beschleunigungsspannungen der Mikroskope von Philips betragen 120 kV (CM 12 ST) bzw. 200 kV (CM 20 ST) und die des Jeol-Gerätes 300 kV. Die aufgenommenen Bilder wurden im Falle des JE3010 durch einen *Imaging Filter* (Gatan) digital gefiltert. Für das Mikroskop CM 12 ST besteht zusätzlich die Möglichkeit, den betrachteten Bildbereich einer Analyse mittels energiedispersiver Röntgenspektren (EDX) zu unterziehen. Dazu wird ein EDX-System (Voyager, Nolan) verwendet, dessen Germanium-Halbleiterdetektor stickstoffgekühlt werden muss. Weiterhin kann am gleichen Gerät Elektronenverlustspektroskopie (*Electron energy loss spectroscopy*, EELS) durchgeführt werden.

Präparation

Die Präparation der Proben deckt sich in weiten Teilen mit den schon in Abschnitt 5.1.2 „Probenpräparation“ auf Seite 84 beschriebenen Prozessschritten. Einige Proben wurden durch wiederholtes Einbetten und Schleifen sowie Polieren als dünne Scheibe präpariert. Mit einem sogenannten *Dimpler* wurde dann eine runde Mulde in die Probenmitte geschliffen. Derart mechanisch vorbehandelt konnte die Probe anschließend per Ionendünung weiter bis zur Elektronentransparenz ausgedünnt werden. Auf diese Weise entstand eine Scheibe, deren

Inneres dünn genug ist, dass der Elektronenstrahl es passieren kann. Im Querschnitt betrachtet, nahm die Stärke der Scheibe zum Rand hin keilförmig zu. Die so präparierte Probe wurde zum Schluss noch auf einen Cu-Ring aufgeklebt. Pulverförmige Proben wurden in Ethanol in einem Ultraschallbad dispergiert und dann mit einer Pipette auf ein Cu-Netz mit transparentem Trägerfilm aus amorphem Kohlenstoff aufgetropft.

Kapitel 6

Ergebnisse und Diskussion

6.1 Diffraction

6.1.1 Röntgenpulverbeugung (XRD)

Dieser Abschnitt ist unterteilt in Diffraktionsmessungen vor („Ausgangssubstanzen“) bzw. nach der Hochdruck- und Hochtemperatursynthese („Produkte“). Im Abschnitt „Ausgangssubstanzen“ werden die Ergebnisse zu den Röntgenbeugungsuntersuchungen der dichtgesinterten β -Sialonproben, die selbst hergestellten Präkursormaterialien und β -Sialone sowie das dichtgesinterte γ -Alon vorgestellt. Diese Proben wurden alle als massive Stücke – also nicht pulverisiert – analysiert. Bei der Untersuchung der Ausgangssubstanzen stand die Überprüfung der Phasenreinheit des jeweiligen Materials im Vordergrund des Interesses. Bei den Untersuchungen der durch die Hochdruck- und Hochtemperatursynthesen hergestellten Produkte war das Ziel hingegen eine möglichst vollständige Phasenanalyse – zumindest aber eine Überprüfung, ob das angestrebte Produkt γ -Sialon synthetisiert wurde. Die wichtigsten Daten der Rietveldverfeinerungen sind in den Tabellen 6.1 und 6.2 zusammengefasst.

Ausgangssubstanzen

β -Sialon

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der dichtgesinterten β -Sialonproben (vgl. Abschnitt 4.1.1 „Synthese von β -Sialon“ auf Seite 73) sehen sich alle sehr ähnlich, lediglich die Reflexpositionen sind aufgrund der zusammensetzungsabhängigen Gitterparameter leicht verschoben. Im Folgenden sind zwei Graphiken abgebildet, die stellvertretend für die Überprüfung der Phasenreinheit der β -Sialonproben stehen (die Diffraktogramme sowie die detaillierteren Darstellungen der übrigen Zusammensetzungen sind im Abschnitt 8.5 im Anhang zu finden). Beide Graphiken zeigen eine β -Sialonprobe mit dem Substitutionsgehalt $z = 4,2$. In der Übersichtsdarstellung (vgl. Abb. 6.1) kann im Vergleich kein signifikanter Fehler des gerechneten gegenüber dem gemessenen Diffraktogramm festgestellt werden (vgl. Differenzkurve, in blau dargestellt).

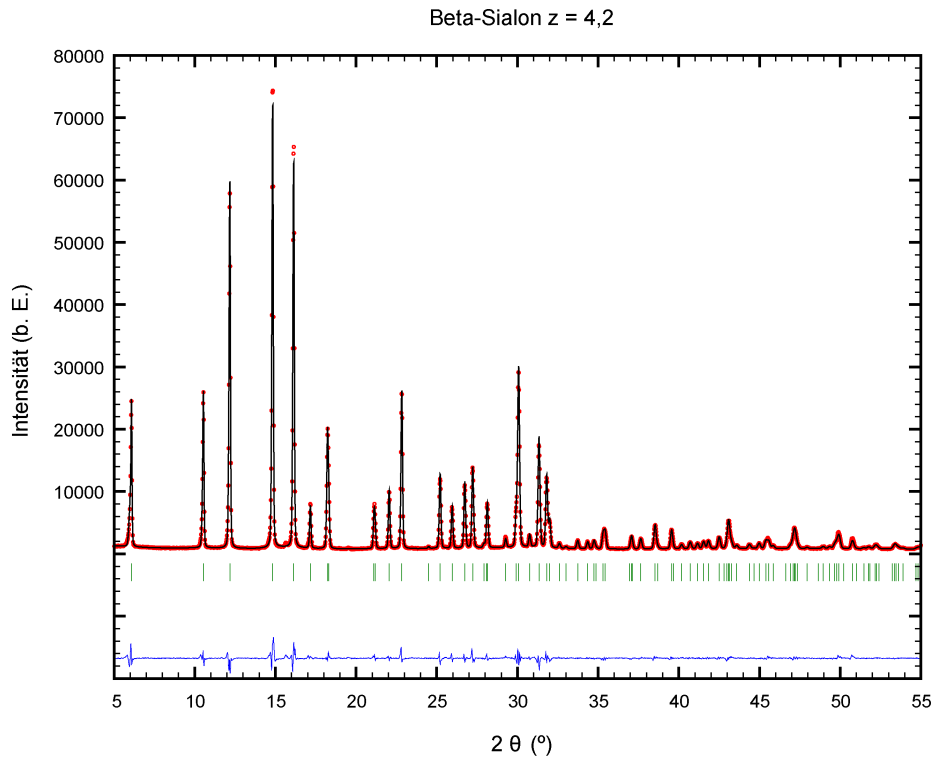


Abbildung 6.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} mit $z = 4,2$.

Bei näherer Betrachtung des in Abbildung 6.2 hervorgehobenen Bereichs hingegen zeigt sich an einigen Stellen (mit roten Pfeilen markiert) eine geringe Abweichung. Diese Abweichung ist jeweils nur im Winkelbereich 14-20° (2θ) erkennbar, dafür jedoch bei allen Zusammensetzungen. Weil überhaupt nur drei „Reflexe“ ausfindig gemacht werden können und diese zudem eine

sehr geringe Intensität aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass der Phasenanteil sehr gering ist ($< 1\%$). Anhand der Lage der „Reflexe“ bzw. Intensitätsabweichungen und durch den Vergleich mit Datenbankeinträgen für die Ausgangssubstanzen konnte keine passende Phase gefunden werden. Die Kombination mit anderen Ergebnissen lässt jedoch den Rückschluss zu, dass es sich bei diesen „Verunreinigungen“ um geringe Mengen von Sialon-Polymorph (vgl. Abschnitt 3.3 „Verwandte Systeme“ auf Seite 62) handelt.

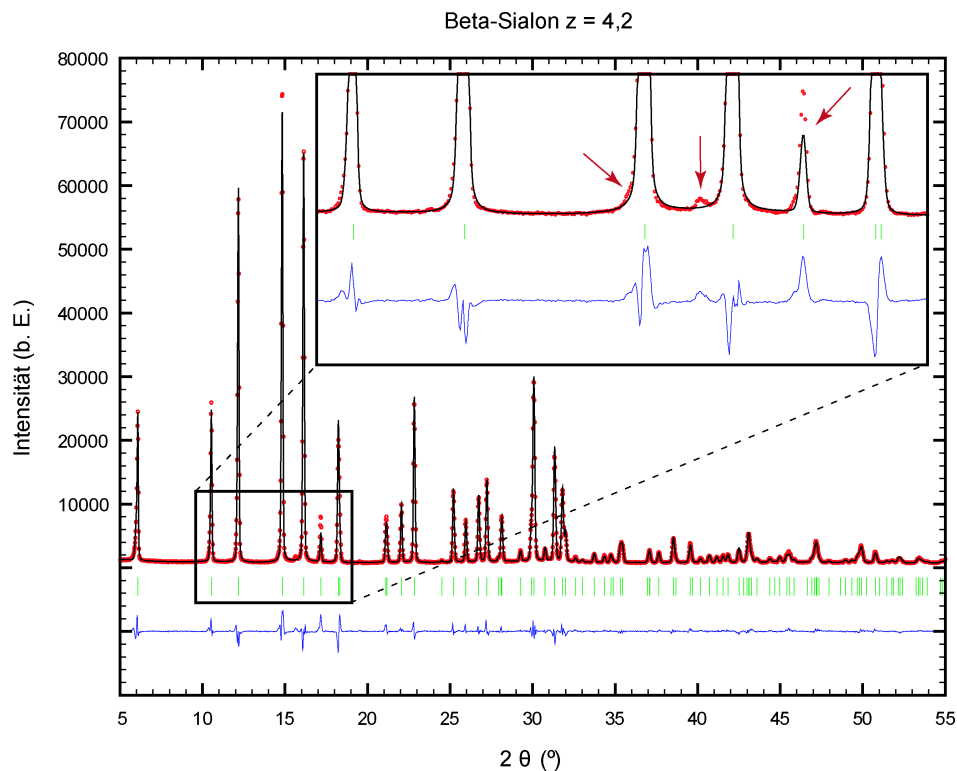


Abbildung 6.2: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ mit $z = 4,2$. Die nicht indizierten Reflexe bzw. Unstimmigkeiten mit den Intensitäten einiger Reflexe (mit roten Pfeilen markiert) fallen erst bei langer Messzeit und näherer Betrachtung auf.

Die von Ekström *et al.*^[64] hergeleiteten Beziehungen der hexagonalen Gitterparameter zu dem Substitutionsgehalt z des β -Sialons (vgl. Gleichungen 3.4 und 3.5 auf Seite 59) wurden durch die eigenen XRD-Daten sowie durch Daten, welche durch Infrarotspektroskopie^[116] erhoben wurden, erweitert. Dadurch konnten im Wesentlichen die Ergebnisse von Ekström *et al.* bestätigt werden. Die Unterschiede sind marginal: Die linearen Regressionsgeraden¹ (vgl. Abbildungen 6.3 und 6.4) unterscheiden sich lediglich in der dritten Nachkommastelle der jeweiligen Steigung.

¹Von anderen Größen (z. B. der Bruchzähigkeit) ist bekannt, dass sie zwar bis zu Substitutionsgehalten knapp unterhalb $z = 4$ annähernd lineares Verhalten aufweisen, sich darüber hinaus jedoch die Steigung der Geraden stark ändern kann. Daher ist diese Näherung streng genommen auch nur bis zu diesen z -Werten gültig.

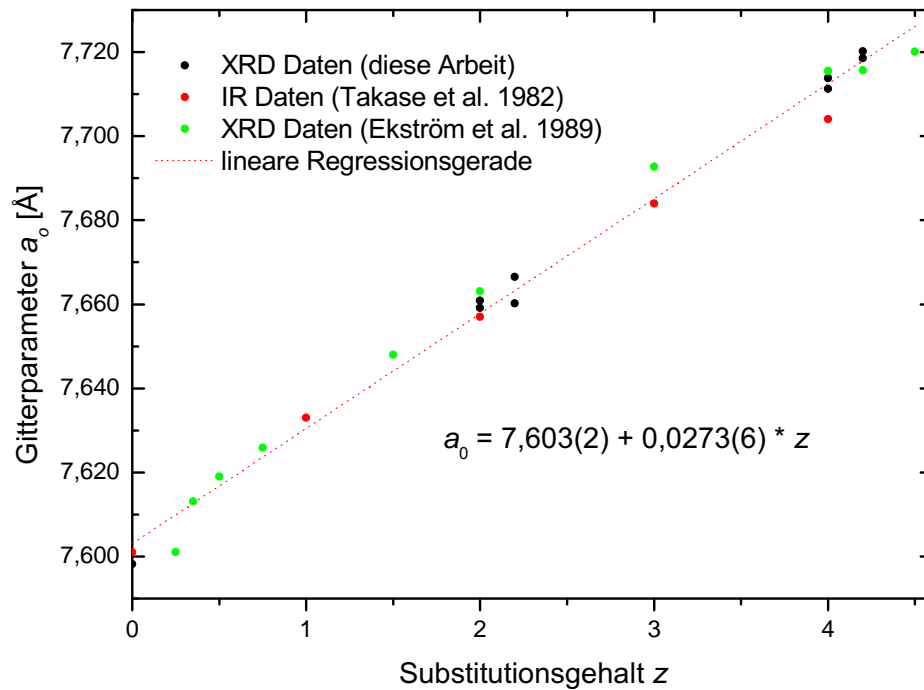


Abbildung 6.3: Hexagonaler Gitterparameter a_0 von β -Sialon in Abhängigkeit vom Substitutionsgehalt z unter der Annahme linearen Verhaltens über den gesamten Löslichkeitsbereich.

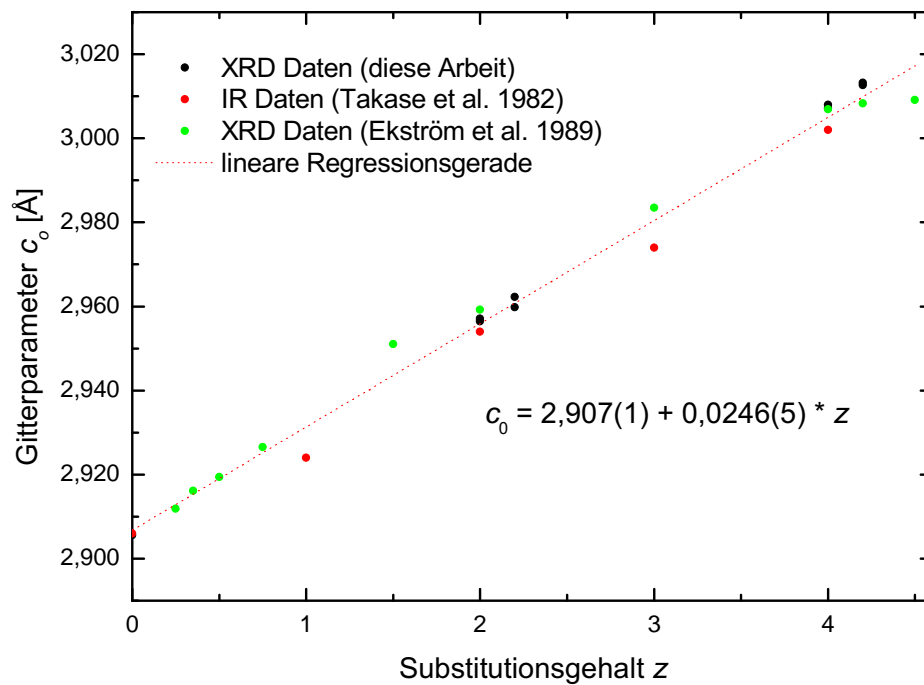


Abbildung 6.4: Hexagonaler Gitterparameter c_0 von β -Sialon in Abhängigkeit vom Substitutionsgehalt z unter der Annahme linearen Verhaltens über den gesamten Löslichkeitsbereich.

Eigene β -Sialon-Synthesen

Durch die Synthese zweier neuer Zusammensetzungen (mit $z \sim 1$ bzw. $z \sim 3$) sollten die Lücken in der Reihe der β -Sialon-Zusammensetzungen verkleinert werden. Wie in Abschnitt „Eigene β -Sialon-Synthesen“ in Kapitel 4 beschrieben, wurden die Einwaagen für die Zusammensetzungen B_Sial05_I und B_Sial15_I mit geringfügig abweichenden Werten berechnet. Lediglich zwei der drei Versuche, eigene β -Sialone herzustellen, führten zu einem stabilen Formkörper. Die keramische Scheibe, die bei dem Experiment mit der Zusammensetzung B_Sial15_II hergestellt wurde, zerbrach beim Ausbau aus der Pressmatrix schichtartig (vgl. Abb. 6.5a). Während dieses Versuchs war es zu einem Stromausfall gekommen, dadurch konnten der Druck bzw. die Temperatur vermutlich nicht wie gewünscht aufrechterhalten werden. Das so hergestellte Pellet wies wenig mechanische Stabilität auf, weiterhin sah die Graphitfolie ähnlich aus wie zu Beginn des Experiments – also gräulich glänzend – und nicht matt-schwarz wie bei den anderen Experimenten (vgl. Abb. 6.5b).

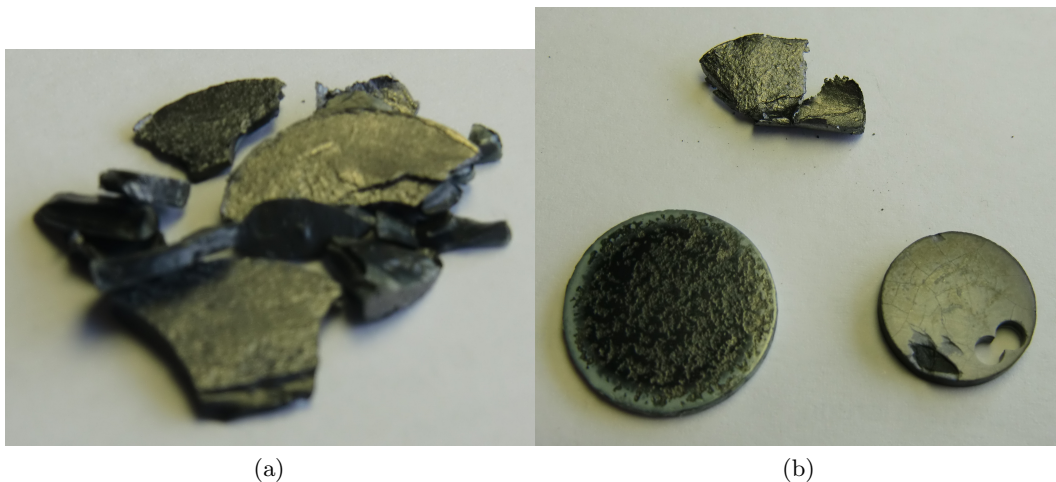


Abbildung 6.5: Photographien der (keramischen) Produkte der eigenen β -Sialonsynthesen. (a) Schichtartig auseinandergebrochene Probe B_Sial15_II. (b) oben: Graphitfolie, links unten: Probe B_Sial05_I, rechts unten: Probe B_Sial15_I.

Die Überprüfung der Zusammensetzung erfolgte ausschließlich über die Abhängigkeit der Gitterparameter vom Substitutionsgrad z mittels der um eigene und IR-Daten erweiterten Abhängigkeit (vgl. Gleichungen in Abb. 6.3 und Abb. 6.4). Eine Mittelung über beide Gitterkonstanten ergab einen z -Wert von $\sim 0,9$ für B_Sial05_I und $\sim 2,7$ für B_Sial15_I. Obgleich die angestrebten Stöchiometrien nicht erhalten wurden, ergab sich aus den gesinterten Pulvern jeweils eine keramische Scheibe. Diese wiesen im Gegensatz zu den nicht selbst hergestellten β -Sialonen keine homogene Farbgebung auf. Um die Pressmatrix aus Graphit zu schützen,

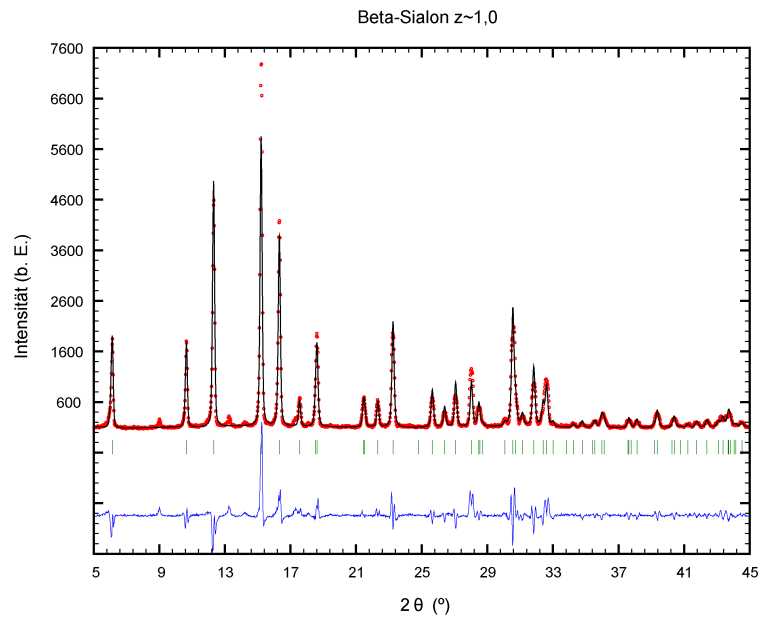


Abbildung 6.6: Röntgenpulverdiffraktogramm von B_Sial05.I.

wurde Graphitfolie um die beweglichen Teile der Matrix gewickelt. Beim Sintervorgang führte dies dazu, dass sich die Folie fest mit der Probe verband. Die überstehende Graphitfolie wurde mit Schleifpapier entfernt. Der darunterliegende keramische Festkörper war an seinen Rändern wesentlich heller gefärbt als in seinem Kern. Die helle Farbgebung des Randbereichs lässt vermuten, dass es nur dort zur Umwandlung in β -Sialon kam, denn die Farbe der β -Sialone verläuft im Allgemeinen mit steigendem z -Gehalt von weiß nach dunkel-grau (vgl. Abb. 6.7).

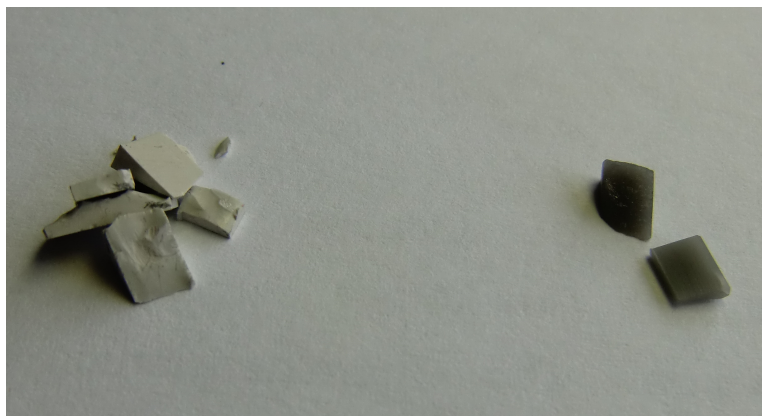


Abbildung 6.7: Farbverlauf von β -Sialon mit unterschiedlichem Substitutionsgehalt. Rechts: niedrig substituiertes β -Sialon (weiß, $z = 2,0$), links: hoch substituiertes β -Sialon (dunkelgrau, $z = 4,2$).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass nicht nur die Beherrschung der Einstellung der angestrebten Stöchiometrie, sondern vor allen Dingen auch Erfahrung mit der Prozessführung (hier: Sintervorgang unter Stickstoffüberdruck) vonnöten sind, um einphasige und dichtgesinterte β -Sialonproben mit einem bestimmten Substitutionsgehalt z zu synthetisieren. Dies war im Rahmen dieser Arbeit nicht zu leisten, da die Synthese von β -Sialonen mit anderen z -Gehalten nur eine untergeordnete Rolle einnahm. Die Probe mit der höchsten Phasenreinheit wurde für ein Hockdruck- und Hochtemperaturesperiment verwendet.

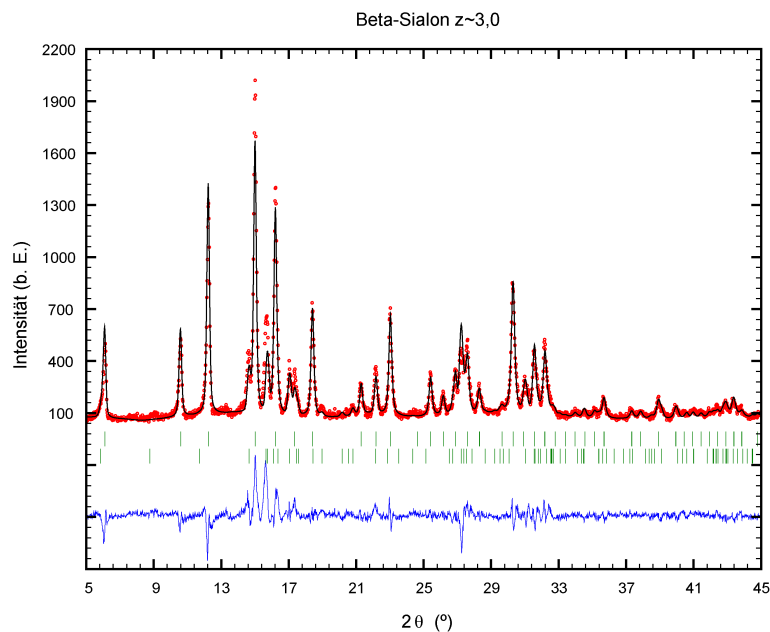


Abbildung 6.8: Röntgenpulverdiffraktogramm von B_Sial15_I. Bei der zweiten Phase handelt es sich um den (15R)-Polytyp, der in dieser Probe einen Phasenanteil von $\sim 25\%$ erreicht.

Präkursorversuche

Die Präkursorversuche konnten nicht die gewünschten Produkte (β -Sialon) erzeugen (neben α - Si_3N_4 und α - Al_2O_3 lag noch wenigstens eine weitere Phase vor, daher wurde von einer Entmischung des Systems ausgegangen) und wurden daraufhin nach wenigen Vorversuchen eingestellt. Beispielhaft zeigt Abbildung 6.9 die Röntgenpulvermessdaten eines solchen Versuchs. Allerdings ist der Pfad, über die Pyrolyse von Polymerpräkursoren zu β -Sialonproben zu gelangen, nicht grundsätzlich verkehrt bzw. wenig aussichtsreich, wie Ergebnisse von Yang *et al.*^[117] bestätigen. Der entsprechende Artikel behandelt die Herstellung einkristalliner Si_3N_4 -Nanodrähte, die mit Aluminium dotiert sind. Bei der Art der verwendeten Präkursoren

(Ceraset und Aluminum-Isopropoxid) ist jedoch davon auszugehen, dass bei der Synthese bzw. Pyrolyse auch Sauerstoff mit in das System eingebracht wurde².

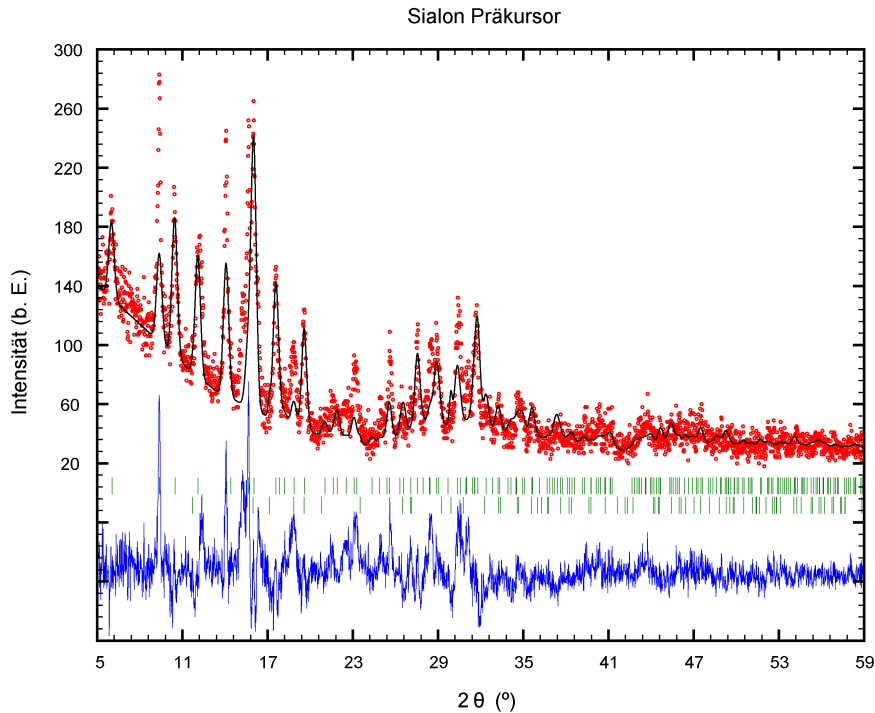


Abbildung 6.9: Diffraktogramm eines Präkursorversuchs. Zwei Phasen konnten identifiziert werden: α -Si₃N₄ und α -Al₂O₃.

Während Ceraset (wie ähnliche Polysilazane) eine alternierende Abfolge von Silicium- und Stickstoffatomen beinhaltet – also ein Si:N-Verhältnis von 1:1 mit in die Verbindung einbringt –, weist Aluminum-Isopropoxid ein Atomverhältnis (Al:O) von 1:3 auf. Zusammengesetzt würde sich formal SiAlO₃N ergeben, eine Zusammensetzung, welche nach der Formel für β -Sialone nicht möglich ist. Allerdings ist dabei nicht berücksichtigt, dass es während der Pyrolyse noch zur Abspaltung kleinerer Moleküle kommt, die Stöchiometrie also nicht beibehalten wird.

γ -Alon

Das Diffraktogramm von γ -Alon (vgl. Abb. 6.10) zeigt keine Fremdreflexe und kann hervorragend durch sein Strukturmodell beschrieben werden. Es wurde ein modifiziertes Strukturmodell wie zur Beschreibung der γ -Sialone verwendet, da beide isostrukturell und die Streufaktoren von Al/Si bzw. O/N mit herkömmlichen Labordiffraktometern nicht unterscheidbar sind.

²Es wurden nahezu die gleichen Ausgangsstoffe eingesetzt wie bei einem der Präkursorversuche, die im Abschnitt 4.1.3 „Versuche mit Präkursoren“ auf Seite 77 beschrieben sind.

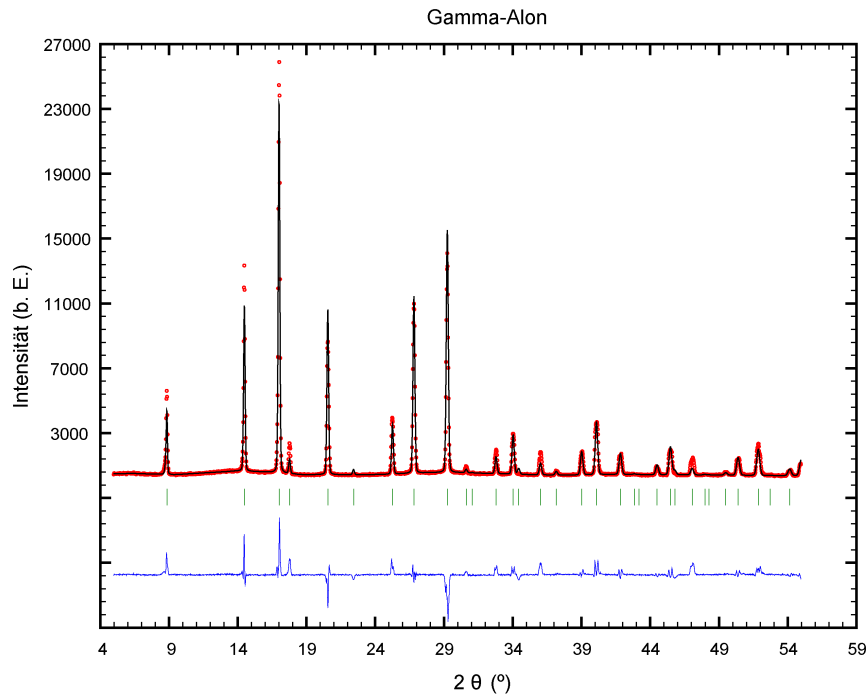


Abbildung 6.10: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\gamma\text{-Al}_{3-\frac{x-3}{3}}\text{O}_x\text{N}_{1+\frac{x-3}{3}}$.

Rietveldanalyse

Die Gitterparameter sowie eine Abschätzung über deren Fehler, welche durch eine Rietveldanalyse der Röntgenpulverbeugungsdaten erhalten wurde, sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Für die Werte, die mit * markiert sind, gilt: Hierbei handelt es sich um ältere Diffraktionsmessungen, die am Diffraktometer „Altes Pulver“ – also mit Cu-Röntgenanode – gemessen wurden. Diese Messungen wurden mit verbesserter Auflösung und vergrößertem Winkelbereich wiederholt, um die Ergebnisse zu verifizieren. Die Abweichungen der Werte für die Gitterparameter für die unterschiedlichen Diffraktometer erscheinen zunächst relativ groß. Die tatsächlichen Abweichungen der Werte voneinander liegen jedoch für alle Werte unterhalb von 0,03%. Bei Werten, die mit [†] gekennzeichnet sind, gibt der Wert in Klammern den Substitutionsgehalt an, der über die Gleichungen in Abb. 6.3 und Abb. 6.4 ermittelt wurde. Dem vorangestellt ist der nominelle *z*-Wert, der erreicht werden sollte. Werden anstatt der Gleichungen, die um eigene Messungen und IR-Daten ergänzt wurden, die Originalgleichungen von Ekström *et al.* (vgl. Gleichungen 3.4 und 3.5) zur Bestimmung von *z* herangezogen, so ergibt sich für B_Sial05-I $z \sim 0,8$ und für B_Sial15-I $z \sim 2,5$.

Tabelle 6.1: Durch Rietveldverfeinerung gewonnene Gitterparameter aller Ausgangsmaterialien, die zur Hochdruck- und Hochtemperatursynthese eingesetzt wurden. Die Werte err_a bzw. err_c sind die Abschätzungen der Standardabweichungen nach^[118]. Zusätzlich ist der Wert χ^2 angegeben, der ein Maß für die Güte der durchgeführten Anpassungsrechnung darstellt.

Probe	z	a_0 [Å]	err_a [Å]	c_0 [Å]	err_c [Å]	χ^2
Si ₃ N ₄	0	7,598218	0,00018	2,905586	0,00008	12,5
β -Sialon *	2,0	7,660841	0,00010	2,957071	0,00004	1,18
β -Sialon	2,0	7,659129	0,00010	2,956432	0,00004	17,6
β -Sialon *	2,2	7,666484	0,00004	2,962257	0,00002	2,44
β -Sialon	2,2	7,660183	0,00005	2,959763	0,00002	6,92
β -Sialon *	4,0	7,711269	0,00005	3,007109	0,00002	4,04
β -Sialon	4,0	7,713782	0,00007	3,007947	0,00003	6,04
β -Sialon *	4,2	7,718530	0,00004	3,012623	0,00002	6,61
β -Sialon	4,2	7,720208	0,00005	3,013219	0,00002	8,66
b-Sial05.I	1,0 (0,9) [†]	7,626935	0,00096	2,928425	0,00043	11,4
b-Sial15.I	3,0 (2,7) [†]	7,677275	0,00112	2,972159	0,00053	4,01
Alon	$x \sim 4$ [‡]	7,947111	0,00061	–	–	15,5

[†]: Der Wert für γ -Alon bezieht sich auf die Formel $\text{Al}_{3-\frac{x-3}{3}}\text{O}_x\text{N}_{1+\frac{x-3}{3}}$ und ist anhand der Werte aus Abb. 3.8 abgeschätzt.

Produkte

Die durch Hochdruck- und Hochtemperaturexperimente erhaltenen Produkte wurden in der Regel in der Druckzelle in ein Epoxidharz eingebettet und darin weiterverarbeitet – entweder als Längsschliff oder in Form einer mit einer Diamantdrahtsäge herausgeschnittenen Scheibe. Diese Präparate oder einzelne Teile der Druckzelle (bei manchen Experimenten zersprang die Druckzelle in viele Einzelteile) wurden anschließend einer Phasenanalyse mittels Röntgenpulverbeugung unterzogen. In einigen Fällen – zumeist bei herauspräparierten Scheiben – können einige im Diffraktogramm auftretende Phasen den Bestandteilen der Druckzelle zugeordnet werden. Zu den Phasen, die von der Druckzelle stammen können, gehören: MgO, LaCrO₃, α -Al₂O₃, Mo und ZrO₂ sowie die Kapselmaterialien c-BN und Zr. Manchmal wurde durch die Verwendung einer Metallmaske gezielt versucht, die Probenteile, die zum Aufbau der Druckzelle gehörten abzudecken – und somit nicht mitzumessen. Nicht immer wurde die Probe derart

präpariert, dass es zwangsläufig zur (Mit-)Vermessung der Phasen der Druckzelle kommen musste. War die Probe hinreichend groß, konnte durch mehrmaliges Einbetten und Schneiden bzw. Sägen ein Stück Probe gewonnen werden, welches von umliegendem Druckzellenmaterial frei war. Exemplarisch zeigt Abbildung 6.11 eine solche Probe:

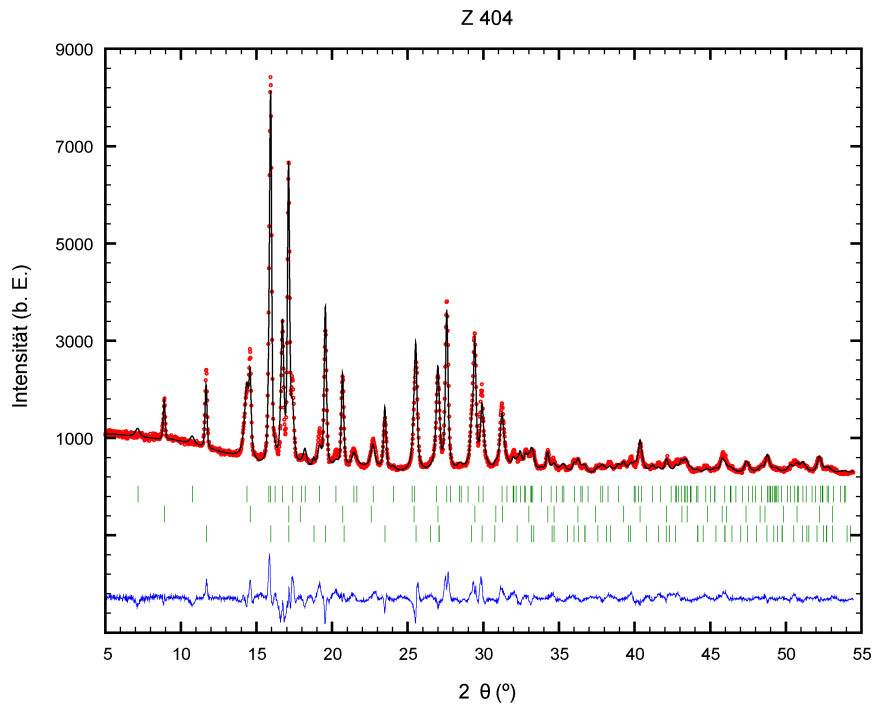


Abbildung 6.11: Röntgenpulverdiffraktogramm und Rietveldverfeinerung für Probe Z 404. Die Phasen von oben nach unten: (8H)-Polytyp, γ -Sialon, α - Al_2O_3 .

Bei Proben, die auf die oben beschriebene Weise präpariert werden konnten, zeigen sich im Diffraktogramm entsprechend nur die Phasen, die durch Hochdruck- und Hochtemperatursynthese gewonnen werden konnten, bzw. deren Entmischungsprodukte. Beispielhaft dafür konnten für die Probe Z 404 drei unterschiedliche Phasen identifiziert und deren Anteile ermittelt werden. Die Phasenanteile der drei festgestellten Phasen lauten: (8H)-Polytyp $\sim 33\%$, γ -Sialon $\sim 19\%$ und ca. 48% α - Al_2O_3 . Bei diesem Experiment lag eine relativ lange Heizperiode vor (vgl. Abschnitt 8.2 im Anhang). Es bildete sich zwar dennoch γ -Sialon, jedoch entmischte dieses sich vermutlich aufgrund der ausgedehnten Temperaturbehandlung in die dichtere Phase α - Al_2O_3 sowie den (8H)-Sialon-Polytyp³.

³Zu den Sialon-Polytypen existieren keine hinreichend guten Daten, um ein Strukturmodell zu entwerfen, welches die Röntgenbeugungsdaten zufriedenstellend nachbildet. Im Falle des (8H)-Polytyps konnte in Zusammenarbeit mit PD Helmut Ehrenberg ein eigenes Strukturmodell entwickelt werden (vgl. Abschnitt 6.4 auf Seite 165).

Ein Beispiel für ein nahezu einphasiges Produkt ist die Probe H 2534 (vgl. Abb. 6.12). Diese weist zwar einen gewissen Anteil an Fremdphase auf, jedoch ist dieser so gering, dass er nicht mit der Rietveldmethode angepasst werden kann – dazu sind die Intensitäten der wenigen Reflexe zu schwach. Dennoch kann anhand der Lage der Reflexe mit hoher Wahrscheinlichkeit auf SiO_2 geschlossen werden.

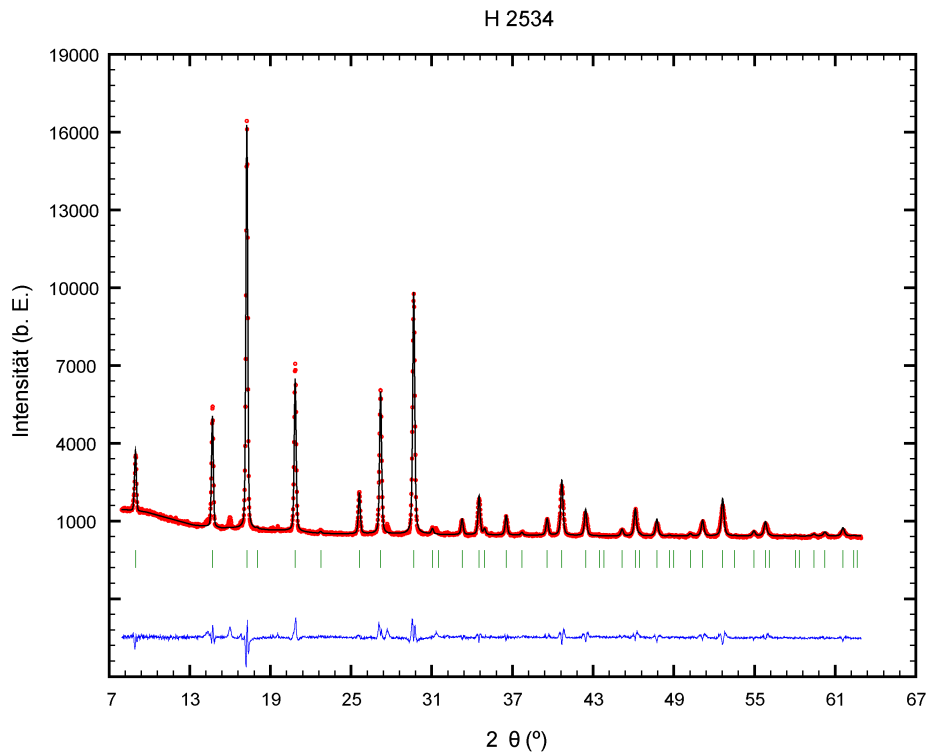


Abbildung 6.12: Röntgenpulverdiffraktogramm und Rietveldverfeinerung für Probe H 2534.

Andere Proben zeigten die Entmischungs- bzw. Zerfallsprodukte β -Sialon und diverse Sialon-Polytypen, β - Si_3N_4 , α - Al_2O_3 und SiO_2 . Das sind im Wesentlichen die Komponenten im Phasendiagramm des Systems Si–Al–O–N (vgl. Abb. 3.7), in dem die Sialon-Polymorphe die Rolle des AlN annehmen: Es sind zwar Sialone – sie enthalten also auch Si und O –, aber eben AlN-reiche. Zusätzlich kam eine Reihe weiterer Phasen vor, die nicht identifiziert werden konnten. Allein die Vielzahl an Alumosilikaten macht eine Überprüfung aller in Frage kommender Verbindungen nahezu unmöglich. Die Hauptbestandteile jeder Probe konnten jeweils festgestellt werden und lassen Rückschlüsse auf die Thermodynamik des Systems bei den entsprechenden Synthesebedingungen zu.

Zusammenfassung und Diskussion der Synthesen

Die Zielsetzung der Experimente war es einerseits, eine engere Eingrenzung der Parameter, die zu einer erfolgreichen Umwandlung von β -Sialon in seine Hochdruckphase führen zu erhalten und andererseits ausreichend große Mengen der Hochdruckphase für eine möglichst umfangreiche Charakterisierung z. B. durch Neutronenbeugung oder MAS-NMR herzustellen. Eine Zusammenfassung der Daten, die aus den Rietveldverfeinerungen berechnet wurden, ist in Tabelle 6.2 auf Seite 120 zu finden.

Experimente mit pulverisierten β -Sialonen

In der Regel wurden die Proben mit einem Diamanthohlbohrer aus einem massiven Stück des entsprechenden Materials ausgebohrt und in einer Kapsel aus hexagonalem Bornitrid in die Druckzelle eingebracht. Die Proben Z 455 und H 2400 wurden mit β -Sialon präpariert, welches bei einem Besuch des Hochdrucklabors des Fachgebiets Mineralogie der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main in einem dort vorhandenen B_4C -Mörser pulverisiert worden war. Die nachfolgenden Experimente, die ebenfalls mit pulverförmigem β -Sialon in Zr-Folie durchgeführt wurden, sollten dafür verwendet werden, etwaige Unterschiede zwischen den verschiedenen Aufbauten (Pulver in Kapsel aus Zirkonfolie bzw. ausgebohrter, massiver Zylinder in h-BN-Tiegel) herauszuarbeiten. Unter der Voraussetzung, dass die Pulver in der Metallfolie hinreichend gut vorverdichtet wurden, gelang mit beiden Aufbauten gleichermaßen die erfolgreiche Synthese der Hochdruckphase γ -Sialon (vgl. Abb. 6.13).

Experimente zur Umwandlung maximalen Volumens

Das Ziel der Umwandlung des größtmöglichen Volumens unter den gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen wurde vor allem mit den Experimenten an der 5000 t-Pressen von Zwick⁴ verfolgt, weil diese Presse im angestrebten Druckbereich das maximale Volumen bietet. Obwohl im ersten Versuch (Z 404) nach jetziger Erfahrung die Heizperiode zu lange andauerte, ist die γ -Phase immer noch zu einem beträchtlichen Teil vorhanden. Vermutlich war der Rest der Probe zu Beginn der Heizperiode ebenfalls in γ -Sialon umgewandelt worden, wurde jedoch im Verlauf der andauernden Heizleistung in die Bestandteile α - Al_2O_3 sowie (8H)-Sialon zersetzt. Im zweiten Versuch (Z 455) wurde zwar wesentlich kürzer geheizt als im vorherigen, jedoch noch immer nicht ausreichend kurz, um eine weitgehende Entmischung in α - Al_2O_3 und Sialon-Polytypen zu unterdrücken. Weiterhin ist es möglich, dass der angestrebte Druck aufgrund von nicht optimal vorkomprimiertem Pulver nicht gänzlich erreicht werden konnte. Im letzten dieser

⁴Das sind alle Experimente, deren Probenbezeichnung mit einem „Z“ beginnt.

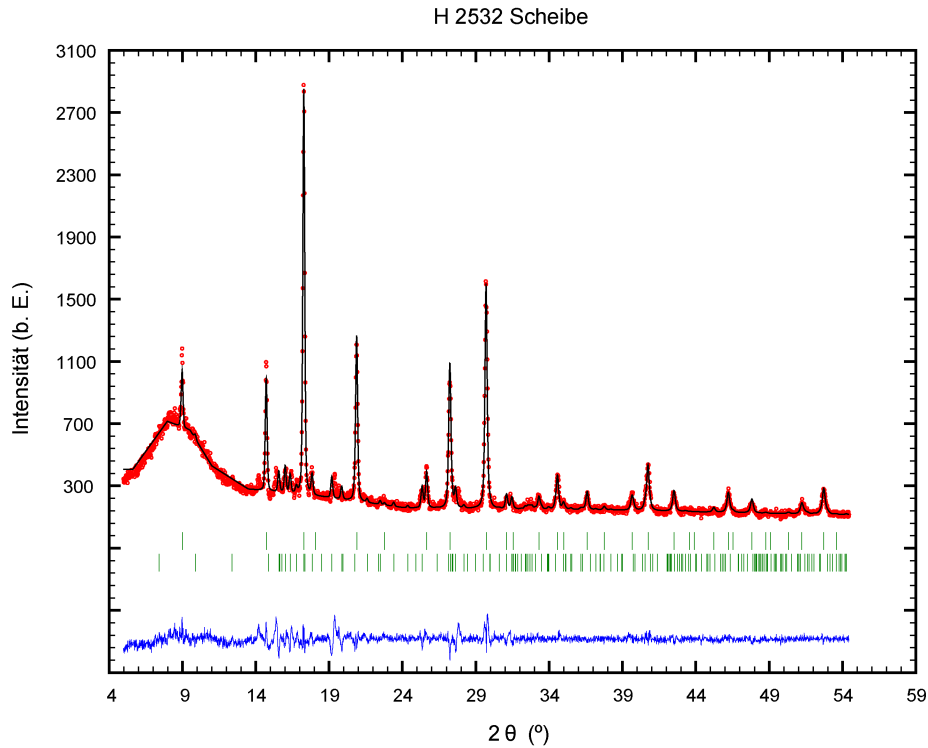


Abbildung 6.13: Röntgenpulverdiffraktogramm und Rietveldverfeinerung für die Probe H 2532. Die Phasen von oben nach unten: γ -Sialon, (12H)-Polytyp.

Versuche (Z 550) war zwar das Thermoelement über die gesamte Versuchsdauer hinweg intakt, jedoch lässt die enorme Heizleistung vermuten, dass die tatsächliche Temperatur weit über dem angezeigten Wert lag. Vermutlich war das Thermoelement beim Einbau verrutscht und zeigte zwar stets einen Temperaturwert an, der sich jedoch nicht mit dem Temperaturwert am Probenort deckte⁵. Eine Abschätzung über diverse andere Versuche ergab, dass die tatsächliche Temperatur zwischen 1900–2050°C gelegen haben muss. Aufgrund der hohen Temperaturen kam es entsprechend schnell zur Entmischung/Zersetzung, wiederum in α -Al₂O₃ und Sialon-Polytyp. Weil keiner dieser Versuche in der phasenreinen Darstellung von γ -Sialon erfolgreich war, wurden diese Versuche eingestellt. Es ist nicht vollständig geklärt, welche Gründe letztlich zum Nichtgelingen der Hochdruck- und Hochtemperatursynthese von einphasigem Material geführt haben. Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass das Ausmaß des Druck- und Temperaturgradienten bei einem Aufbau mit größerem Volumen größer sein würde und diese sich außerdem bei größerem Volumen stärker auswirkten als in einem kleineren. Da die Presse bei diesen Experimenten nahe ihrer Belastungsgrenze betrieben wurde, konnte nicht

⁵Hinweis: Ein Millimeter Unterschied in der Position des Thermoelementes kann hier schon einen Temperaturunterschied von mehreren hundert °C ausmachen.

bei noch größeren Drücken gearbeitet werden, um eventuell auftretende Druckgradienten zu kompensieren.

Experimente mit Alonen

Bei einer weiteren Serie von Experimenten (H 2533 und S 4007) wurde als Ausgangsmaterial dichtgesintertes γ -Alon verwendet. Ziel war es, die Synthesebedingungen von γ -Sialon (ca. 13 GPa und $\sim 1800^\circ\text{C}$) über einen möglichst langen Zeitraum aufrecht zu erhalten, um anhand der Zersetzungsprodukte auf die Dekomposition des γ -Sialons zu schließen. Jedoch versagte bei beiden Experimenten frühzeitig (nach etwa 20 bzw. nach 35 Minuten) die Heizung. Dennoch kam es bereits nach dieser kurzen Zeit zu einer weitgehenden Entmischung des Materials (vgl. Abb. 6.14). Nach 20 Minuten verblieb für γ -Alon nur noch ein Phasenanteil von $\sim 43\%$, der Rest der Probe bestand aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

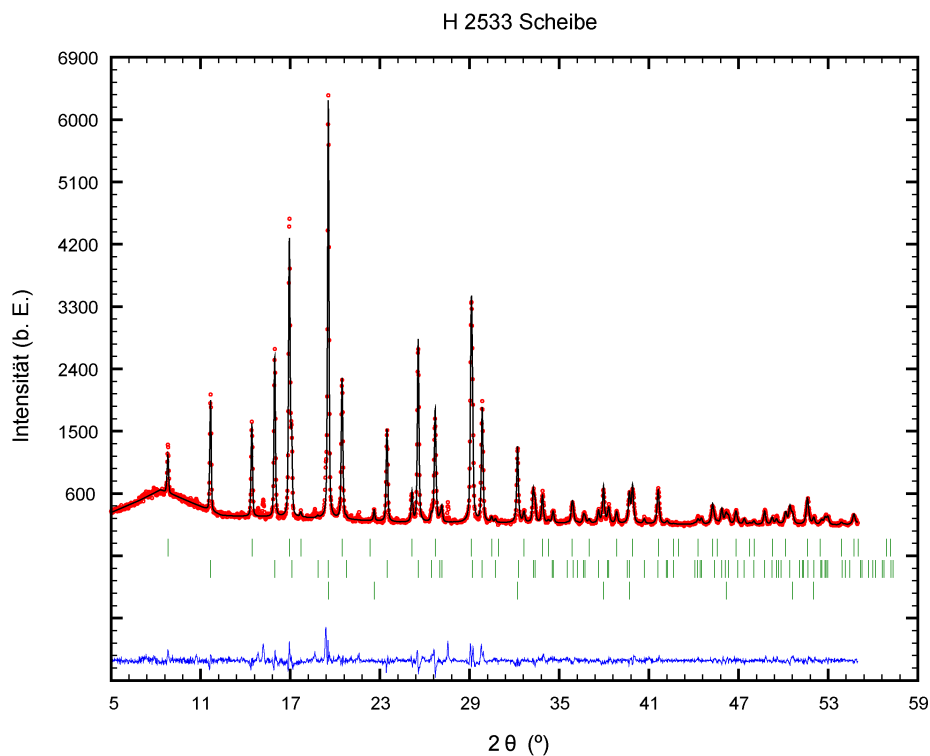


Abbildung 6.14: Röntgenpulverdiffraktogramm und Rietveldverfeinerung für die Probe H 2533. Die Phasen von oben nach unten: γ -Alon, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und c-BN.

Die anderen Experimente dienen im Wesentlichen dazu von jeder der vier Zusammensetzungen des Ausgangsmaterials genug Hochdruckphase herzustellen, um eine zusammensetzungsabhängige Charakterisierung zu ermöglichen. Bei jeder dieser Synthesen konnte auch γ -Sialon als Phase festgestellt werden.

Bei keinem Experiment kam es zu einem sogenannten *blow-out*. Gleichwohl zerbrachen zwei Proben (H 2400 und H 2644, in Tab. 6.2 mit [†] gekennzeichnet) beim Ausbauen aus dem Multi-Anvil-Aufbau in eine größere Anzahl Einzelteile. Die Einzelteile wurden mittels lichtmikroskopischer Untersuchung farblich sortiert und nur solche zur XRD-Analyse verwendet, die aufgrund von Erfahrungswerten eindeutig identifiziert werden konnten. Zwar konnte für beide Experimente auch γ -Sialon nachgewiesen werden, eine weitergehende Phasenanalyse konnte jedoch nicht erfolgen, weil die Bruchstücke für weitergehende Charakterisierungsmethoden zu klein waren. Bei dem Experiment H 2401 waren die Kupferkontakte der Probe nicht intakt oder wurden während des Druckaufbaus so stark abgeschert, dass kein Kontakt mehr bestand. Dadurch konnte diese Probe nicht beheizt werden, sodass keine Umwandlung stattfand.

Tabelle 6.2: Phasenanalyse der durch die Hochdruck- und Hochtemperaturexperimente erhaltenen Produkte.

Probe	z-Wert	Hauptbestandteile	vom Aufbau
Z 404	4,2	γ -Sialon (19%) + α -Al ₂ O ₃ (48%) + 8H (34%)	
H 2283	4,2	γ -Sialon (25%) + α -Al ₂ O ₃ (25%) + β -Si ₃ N ₄ (22%)	c-BN (27%)
Z 455 ♠	4,0	γ -Sialon (20%) + α -Al ₂ O ₃ (66%) + β -Si ₃ N ₄ (15%)	
H 2400 ♠	4,0	(-) [†]	
H 2401	4,2	(-)	
Z 456 ♠	2,2	β -Si ₃ N ₄ (53%)	β -Zr (3%) + MgO (44%)
H 2532 ♠	2,0	γ -Sialon (98%) + 12H	
H 2533	–	γ -Alon (33%) + α -Al ₂ O ₃ (34%)	c-BN (33%)
H 2534	2,2	γ -Sialon (98%) + (SiO ₂)	
Z 550	4,0	α -Al ₂ O ₃ (70%) + β -Si ₃ N ₄ (???)	MgO (29%)
H 2643	4,0	γ -Sialon (28%) + α -Al ₂ O ₃ (60%) + 8H (9%)	Cu (2%)
H 2644	4,0	(-) [†]	
S 4007	–	γ -Alon (43%) + α -Al ₂ O ₃ (57%)	
H 2645	4,0	γ -Sialon (70%) + α -Al ₂ O ₃ (18%)	MgO (12%)
H 2646	2,5	γ -Sialon (37%) + α -Al ₂ O ₃ (19%) + 8H (26%)	c-BN (7%) + Cu (6%)

♠: Diese Proben wurden nicht mit h-BN-Kapseln präpariert, sondern mit einer Zr-Folie. Daher musste zudem pulverisiertes Ausgangsmaterial verwendet werden.

In der Kombination mit den Ergebnissen der Hochdruck- und Hochtemperaturexperimente aus dieser und anderen Arbeiten ergeben sich drei generelle Tendenzen, die die phasenreine Umwandlung beeinflussen:

- Substitutionsgehalt z : je niedriger, desto eher gelingt eine phasenreine Umwandlung.
- Dichte des Ausgangsmaterials : dichtgesinterte Proben besser geeignet als pulverisierte.
- Volumen des Aufbaus : je geringer, desto besser gelingt die vollständige Umwandlung.

6.1.2 Bestimmung der thermischen Expansion

Die Diffraktogramme wurden – wie bereits in Abschnitt 5.1.1 auf Seite 84 beschrieben – mit der Software FullProf einer Rietveldanalyse unterzogen. Für diese Analyse wurden sechs verschiedene Strukturmodelle verwendet und zwar für folgende Phasen: β -Sialon, γ -Sialon, α -Al₂O₃ (Kapillare), Platin (Temperaturstandard) sowie tetragonales und monoklines ZrO₂ (Hochtemperaturzement). Die durch die Rietveldverfeinerungen gewonnenen Gitterparameter von β -Sialon, γ -Sialon sowie die des Platins werden in den Tabellen 6.3, 6.4 und 6.5 zusammengefasst. Allgemein werden Gleichungen der Art

$$a(T) = \sum_{\nu=1}^N a_{\nu} T^{(\nu-1)} = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot T^3 + \dots \quad (6.1)$$

dafür verwendet, die Temperaturabhängigkeit einer Gitterkonstanten zu beschreiben. Hier wurden die für Platin ermittelten Koeffizienten a_1 - a_4 von Schröder *et al.* [119] eingesetzt. Damit ergibt sich:

$$a_{Pt}(T) = 3,9216 + 4,1749 \cdot 10^{-5} \cdot T + 2,9467 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 + 4,2660 \cdot 10^{-14} \cdot T^3 [\text{\AA}] \quad (6.2)$$

Die erhaltenen Werte der Platingitterkonstanten wurden dann – wie in Abschnitt 5.1.2 erwähnt – dazu genutzt, die tatsächlich am Probenort aufgetretene Temperatur zu ermitteln. Die in den Tabellen 6.3, 6.4 und 6.5 angegebenen Temperaturen zeigen sowohl die durch das Thermoelement während des Versuchs angezeigten („Anzeige TE“) als auch die mittels Gleichung 6.2 erhaltenen Werte.

Vorversuche mit β -Sialon

Im ersten der zwei Vorversuche mit Blindproben aus β -Sialon sollte überprüft werden, ob sich Methode und Aufbau grundsätzlich zur Bestimmung des Expansionskoeffizienten eignen. Im nachfolgenden Experiment wurden die Temperaturen bewusst so hoch eingestellt, dass es zur Zersetzung des β -Sialons kommt. Die zwei Versuchsreihen wurden unabhängig und zeitlich getrennt voneinander durchgeführt. Da sich jedoch die Temperaturbereiche der beiden Experimente ergänzen, werden ihre Daten im Folgenden zumeist zusammen ausgewertet.

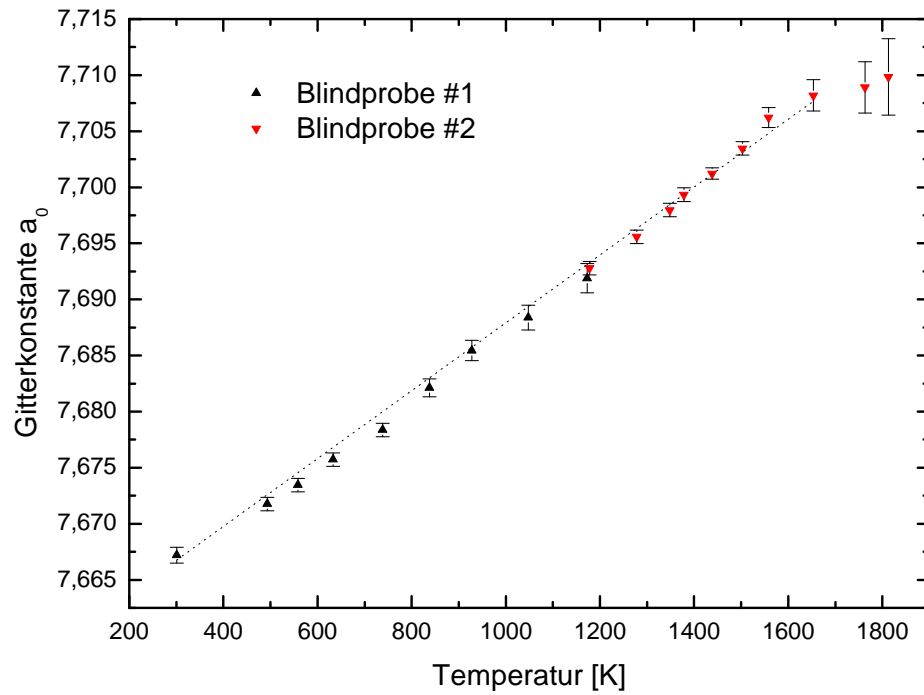


Abbildung 6.15: Auftragung der durch Rietveldanalyse erhaltenen Gitterkonstanten von β -Sialon ($z = 2,2$) in a -Richtung gegenüber der Temperatur.

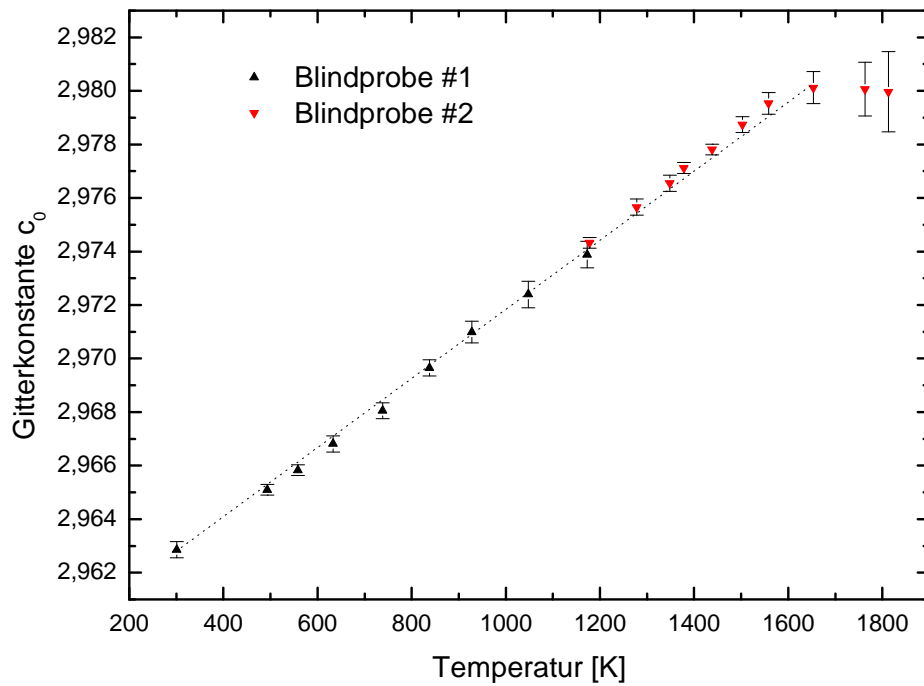


Abbildung 6.16: Auftragung der durch Rietveldanalyse erhaltenen Gitterkonstanten von β -Sialon ($z = 2,2$) in c -Richtung gegenüber der Temperatur.

Die Abbildungen 6.15 und 6.16 zeigen den Verlauf der Gitterkonstanten gegenüber der Temperatur. Das erste Experiment (Blindprobe 1, Zimmertemperatur bis 900°C) wird dabei durch nach oben weisende schwarze Dreiecke, das zweite Experiment (Blindprobe 2, 900°C bis 1550°C) durch nach unten weisende rote Dreiecke symbolisiert. Die Fehlerbalken in den Abbildungen entsprechen den nach Berar *et al.*^[118] abgeschätzten Standardabweichungen. Die gestrichelten Linien dienen ausschließlich der Betonung des annähernd linearen Verlaufs. Während für Abb. 6.15 die Linie auch auf die letzten beiden Datenpunkte extrapoliert werden kann und noch im Bereich des abgeschätzten Fehlers liegt, ist in Abb. 6.16 eine deutliche Abweichung zu erkennen. Die Zersetzung bzw. Umwandlung ist bei diesen Temperaturen bereits weit fortgeschritten. Der durch die Graphik hervorgerufene Eindruck wurde durch die optische Prüfung der Probe nach dem Experiment bestätigt: Das vormals dunkelgraue, dichtgesinterte β -Sialon erschien nun erheblich heller und porös.

Die in den Abbildungen 6.15 und 6.16 dargestellten Daten sind in den Tabellen 6.3 und 6.4 zusammengefasst. Hier finden sich zusätzlich zu den durch das Thermoelement angezeigten die tatsächlich am Probenort herrschenden Temperaturen. Die Abweichungen zwischen den Temperaturen betrugen im ersten Experiment 55-120°C. Im zweiten Experiment waren die Abweichungen mit 255-395°C signifikant größer, weil sich das Thermoelement in einem deutlich größeren Abstand zur Probe befand.

Tabelle 6.3: Durch Rietveldverfeinerung gewonnene Gitterparameter von β -Sialon (Blindprobe 1; $z = 2,2$) und Platin. Der in Klammern angegebene Wert ist eine Abschätzung der Standardabweichung nach^[118].

Anzeige TE [°C]	Temperatur [°C]	a (β) [Å]	c (β) [Å]	a (Pt) [Å]
25	28	7,667(7)	2,963(3)	3,924(6)
100	220	7,672(6)	2,965(2)	3,931(6)
200	285	7,673(6)	2,966(2)	3,934(6)
300	360	7,676(6)	2,967(3)	3,937(7)
400	465	7,678(6)	2,968(3)	3,941(7)
500	565	7,682(8)	2,970(3)	3,946(9)
600	655	7,685(9)	2,971(4)	3,951(10)
700	775	7,688(11)	2,972(5)	3,956(12)
800	900	7,692(13)	2,974(5)	3,962(13)

Tabelle 6.4: Durch Rietveldverfeinerung gewonnene Gitterparameter von β -Sialon (Blindprobe 2; $z = 2,2$) und Platin. Der in Klammern angegebene Wert ist eine Abschätzung der Standardabweichung nach^[118].

Anzeige TE [°C]	Temperatur [°C]	$a(\beta)$ [Å]	$c(\beta)$ [Å]	$a(\text{Pt})$ [Å]
600	900	7,692(6)	2,974(2)	3,961(6)
700	1000	7,695(6)	2,975(3)	3,966(7)
800	1070	7,698(6)	2,976(3)	3,969(8)
850	1105	7,699(6)	2,977(2)	3,971(8)
900	1170	7,701(5)	2,977(2)	3,974(9)
950	1230	7,703(6)	2,978(3)	3,977(12)
1000	1290	7,706(9)	2,979(4)	3,980(25)
1050	1375	7,708(14)	2,980(6)	3,984(35)
1100	1495	7,708(23)	2,980(10)	3,990(50)
1150	1535	7,709(34)	2,980(15)	3,993(56)

In gleicher Weise wie für Platin wurden die Daten der Gitterkonstanten für β - und γ -Sialon temperaturabhängig als Polynomfunktion dargestellt. Die entsprechenden Gleichungen für die Gitterkonstanten des β -Sialons lauten⁶:

$$a_{\beta}(T) = 7,660 + 2,064 \cdot 10^{-5} \cdot T + 5,949 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 \text{ [Å]} \quad (6.3)$$

$$c_{\beta}(T) = 2,960 + 1,042 \cdot 10^{-5} \cdot T + 1,821 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 \text{ [Å]} \quad (6.4)$$

Eine Definition des thermischen Ausdehnungskoeffizienten lautet:

$$\alpha(T) = \frac{1}{f(T)} \cdot \frac{\partial f(T)}{\partial T} \quad (6.5)$$

⁶Für diese Anpassung wurden lediglich die Daten unter 1000°C berücksichtigt, da β -Sialon ab ca. 950°C zu oxidieren beginnt und sich somit seine Zusammensetzung ändert.

In Gleichung 6.5 repräsentiert $f(T)$ eine der Gleichungen, die die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten beschreiben (Gl. 6.3 und 6.4). Diese werden entsprechend der Rechenvorschrift für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten (Gleichung 6.5) behandelt. Die so ermittelten Funktionen für den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind für β -Sialon in beide kristallographisch möglichen Richtungen gegen die Temperatur aufgetragen.

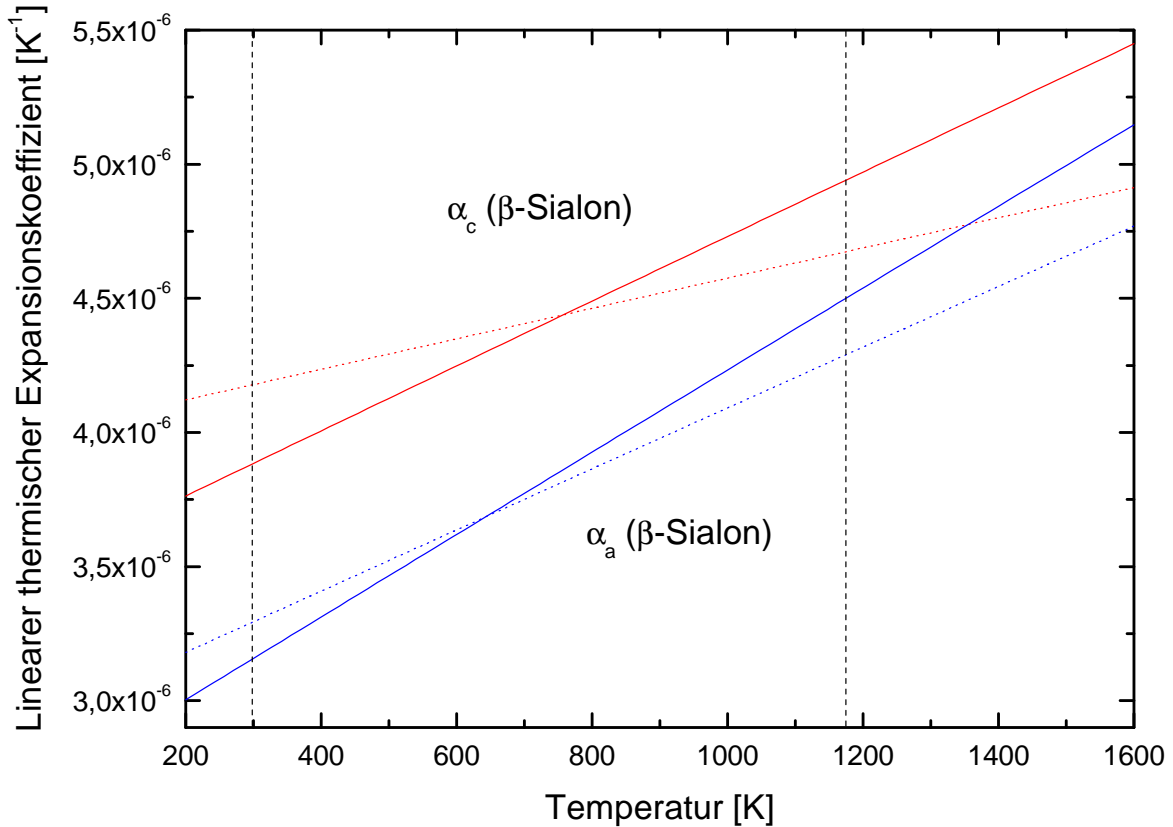


Abbildung 6.17: Auftragung der Temperaturabhängigkeit des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von β -Sialon ($z = 2,2$) in a - und c -Richtung (blaue bzw. rote durchgezogene Linie). Die gepunkteten Linien zeigen die thermische Expansion, wenn alle Datenpunkte zur Auswertung herangezogen werden, bei denen als gesichert gilt, dass noch keine Oxidation auftritt. Die vertikalen Linien stellen den Temperaturbereich dar, der bei der Auswertung für die durchgezogenen Linien verwendet wurde.

Abbildung 6.17 soll demonstrieren, wie sensibel derartige Auswertungen auf die Auswahl unterschiedlicher Wertebereiche reagieren. Die durchgezogenen Linien berücksichtigen lediglich Datenpunkte unter 950°C – also alle Datenpunkte von Blindprobe 1 sowie den ersten Datenpunkt von Blindprobe 2. Der Datenbereich ist so gewählt, dass es dabei noch zu keinerlei Oxidationserscheinungen im Material kommt: β -Sialon beginnt ab 950°C zu oxidieren^[120]. Die erhaltenen Funktionen wurden nicht nur in dem Temperaturbereich dargestellt, für den die

Anpassung vorgenommen wurde (25-900°C; gekennzeichnet durch vertikalen Linien), sondern darüber hinaus extrapoliert. Im Vergleich bringt die Auswertung aller Datenpunkte bis 1400°C die gepunktete Linie hervor. D. h., für diese Auswertung wurden lediglich die letzten beiden Datenpunkte nicht miteinbezogen. Der Vergleich der Kurven für die unterschiedlichen Datenbereiche zeigt eine geringe Differenz der Steigungen – die über den gesamten Temperaturbereich ermittelten Funktionen weisen eine niedrigere Steigung auf. Insgesamt sind die Abweichungen jedoch gering und die Werte bewegen sich in der gleichen Größenordnung ($3\text{--}5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$).

Die für β -Sialon gemessenen Daten sollten einerseits einen Anhaltspunkt für den maximalen Heizwert liefern, andererseits können die Daten als Beweis für die Gültigkeit dieser Methode der Bestimmung des thermischen Expansionskoeffizienten angesehen werden. Die für den Temperaturbereich 25-900°C errechneten Werte der thermischen Expansion ($3,16 \cdot 10^{-6}$ - $4,50 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ in a -Richtung und $3,88 \cdot 10^{-6}$ - $4,94 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ in c -Richtung) liegen in hervorragender Übereinstimmung mit denen, die von Yamai *et al.*^[105] zusammensetzungsabhängig beschrieben sind. Yamai *et al.* hatten β -Sialone mit Substitutionsgehalten von $z = 0,3; 0,6; 1,3; 2,7; 3,3$ und $3,5$ untersucht. Die von ihnen untersuchten Proben wiesen allerdings Verunreinigungen durch β - Si_3N_4 , α - Al_2O_3 und dem (15R)-Polytyp auf. Nach den Daten aus dieser Veröffentlichung erhalte man für β -Sialon (mit $z = 2,2$) für den Temperaturbereich von 0-1000°C⁷ einen Ausdehnungskoeffizienten in a -Richtung von $\sim 3,2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ und in c -Richtung von $\sim 3,4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

γ -Sialon

In gleicher Weise wie bei den β -Sialonproben wurde mit den Daten für die Spinell-Sialonprobe verfahren. Die entsprechende Gleichung für γ -Sialon, die die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante beschreibt, lautet:

$$a_\gamma(T) = 7,821 + 4,611 \cdot 10^{-5} \cdot T + 5,968 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 [\text{\AA}] \quad (6.6)$$

⁷Die entsprechenden Werte sind in der Publikation zwar als Mittelwerte gekennzeichnet; wie diese gebildet wurden, ist jedoch nicht ausgeführt.

Es gibt verschiedene Argumentationslinien dazu, welches Polynom zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante verwendet werden sollte. Die hier dargestellten Funktionen wurden allesamt mit einer Funktion der Art

$$a(T) = \sum_{\nu=1}^N a_{\nu} T^{(\nu-1)} = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 \quad (6.7)$$

angepasst, d. h. die Reihenentwicklung wurde nach dem quadratischen Term abgebrochen. Wird mit einer solchen Funktion entsprechend der Definition des linearen thermischen Expansionskoeffizienten verfahren, so ergibt sich für den temperaturabhängigen Expansionskoeffizienten zwangsläufig eine lineare Funktion.

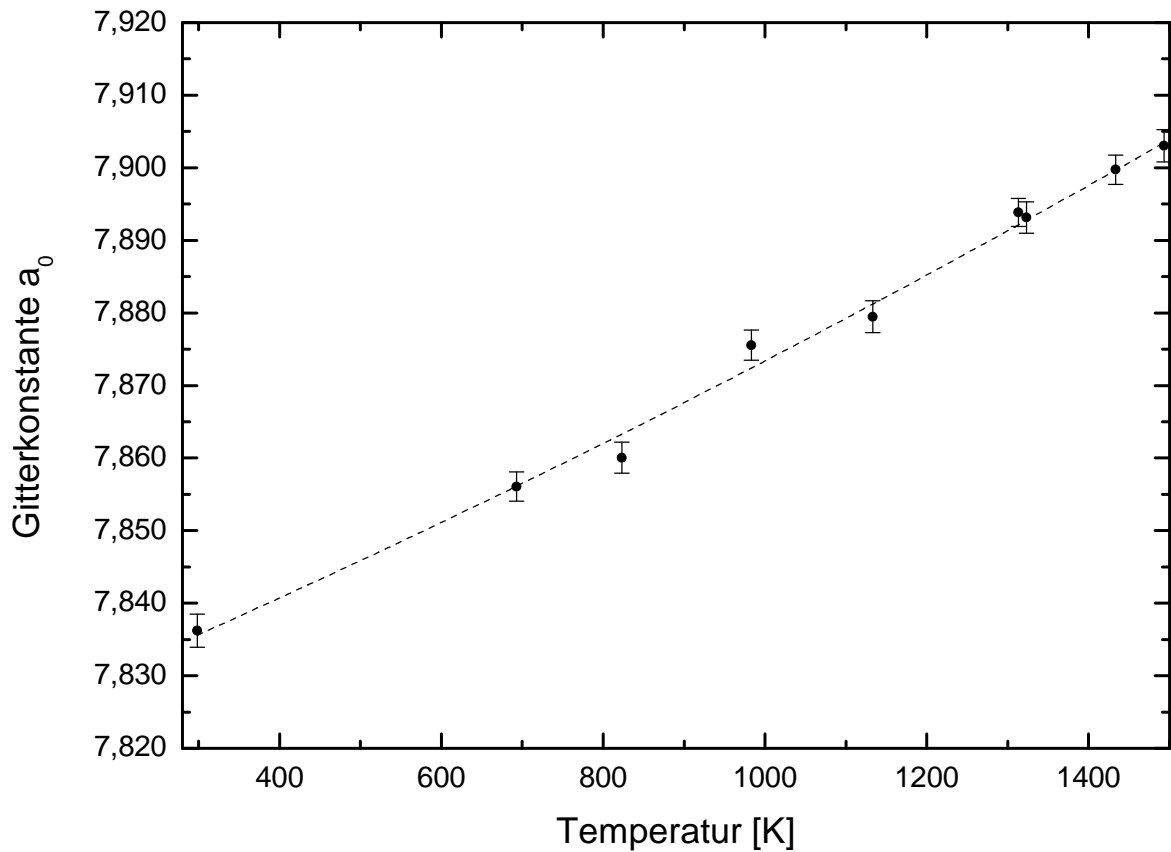


Abbildung 6.18: Auftragung der Gitterkonstante von γ -Sialon gegen die Temperatur. Gestrichelt dargestellt ist die Funktion, die durch Gleichung 6.6 ausgedrückt wird.

In der einschlägigen Literatur zur thermischen Expansion von kubischem Si_3N_4 finden sich mannigfaltige Ansätze zur Anpassung derartiger Funktionen. So verwenden Jiang *et al.*^[102]

Tabelle 6.5: Durch Rietveldverfeinerung erhaltene Gitterparameter von Platin und γ -Sialon. Der in Klammern angegebene Wert ist eine Abschätzung der Standardabweichung nach ^[118].

Temperatur [°C]	a (γ) [Å]	a (Pt)[Å]
28	7,836(2)	3,926(2)
430	7,856(2)	3,940(2)
540	7,866(2)	3,945(2)
715	7,876(2)	3,953(2)
825	7,879(2)	3,958(2)
995	7,894(2)	3,966(2)
1015	7,893(2)	3,967(3)
1120	7,900(2)	3,972(2)
1180	7,903(2)	3,975(3)
1220	7,904(3)	3,977(4)

ebenfalls einen Ausdruck, der nach dem quadratischen Term abgebrochen wird. Dieses Vorgehen wird hingegen von Hintzen *et al.* ^[103] als kritisch betrachtet. Sie verwenden einen Ausdruck, der zusätzlich einen Term dritter Ordnung mitführt, jedoch den linearen Teil weglässt. Sie begründen dieses Vorgehen damit, dass zum einen der thermische Expansionskoeffizient bei $T = 0$ K null betragen muss, und zum anderen eine weitere Randbedingung⁸ nur auf diese Weise eingehalten werden könne. Einen vollkommen anderen Ansatz verfolgen Paszkowicz *et al.* ^[104]: Diese trennen die entsprechende Vorgehensweise nach Temperaturbereichen. Für den Bereich niedriger Temperaturen (0-393 K) schlagen sie einen Ausdruck vierter Ordnung vor, bei dem der lineare Teil weggelassen wird. Für den Bereich hoher Temperaturen verwendet diese Gruppe einen quadratischen Ausdruck, der durch einen T^{-1} -Term erweitert wird.

Die daraus abgeleiteten Funktionen für die Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten werden untereinander und mit der entsprechenden Funktion für γ -Sialon verglichen (vgl. Abb. 6.19). Hier konnten die Daten für γ -Sialon nicht mit denen anderer Messungen des Ausdehnungskoeffizienten verglichen werden, weil keine derartigen Ergebnisse publiziert sind. Als Vergleichswerte wurden deshalb die oben angeführten Messungen des Ausdehnungskoeffizienten von γ -Si₃N₄ herangezogen. Im Vergleich wird offensichtlich, dass der Wert für α signifikant davon abhängt, welche Art von Polynomialfunktion für $\alpha(T)$ verwendet wird.

⁸Expansionskoeffizient läuft für hohe Temperaturen gegen einen konstanten Wert

Während der gesamten Dauer der Temperaturbehandlung⁹ konnten keine Hinweise auf eine Phasenumwandlung oder Zersetzung des γ -Sialons festgestellt werden. Für diesen Temperaturbereich wurde somit eine beträchtliche Metastabilität dieses Hochdruckmaterials nachgewiesen.

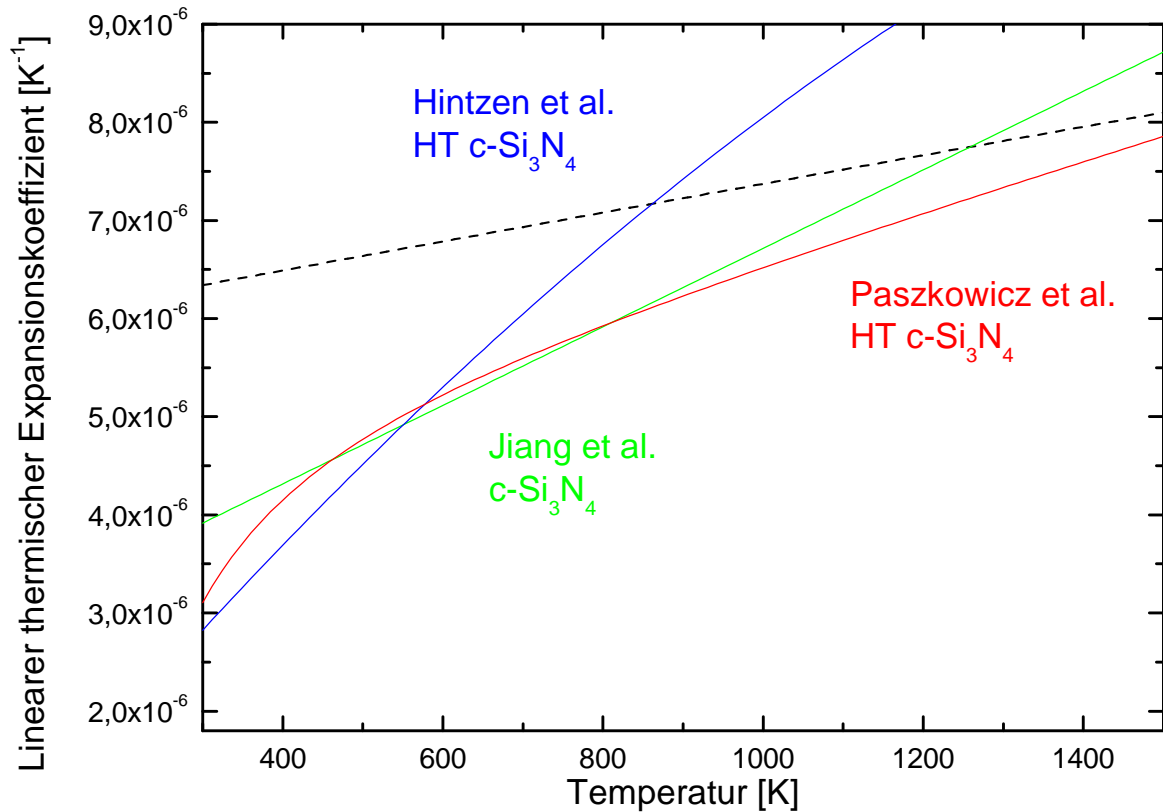


Abbildung 6.19: Vergleich der aus diesem Experiment errechneten Temperaturabhängigkeit des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Spinell-Sialon (mit $x = 1,1$; gestrichelte Linie) mit den an γ -Si₃N₄ ermittelten Daten (hellgrün: Jiang *et al.*^[102]; blau: Hintzen *et al.*^[103]; rot: Paszkowicz *et al.*^[104]).

Eigentlich sollten sich noch weitere Analysen anschließen, die die mögliche Oxidation des Materials während des Vorgangs untersuchen. Dies war aufgrund von Problemen bei der weiteren Probenvorbereitung jedoch nicht möglich.

⁹Die dabei erreichte Höchsttemperatur betrug für etwa 90 Minuten 1220°C.

6.1.3 Messung der Kompressibilität in der Diamantstempelzelle (DAC)

Wie in Abschnitt 5.1.3 erwähnt, wurden die durch Rietveldanalyse erhaltenen Daten einerseits zur Berechnung des Volumens der Einheitszelle herangezogen, andererseits wurde über die bekannte Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten des Markermaterials (hier: Kupfer) der Druck festgestellt. Beispielhaft zeigt Abbildung 6.20 das Ergebnis einer Rietveldanalyse.

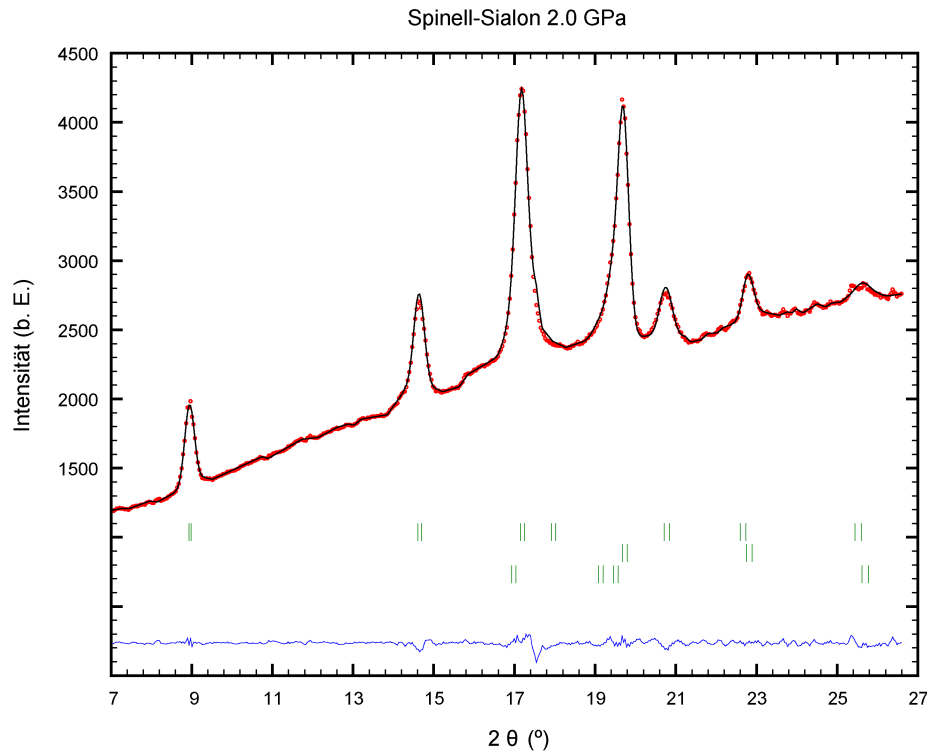


Abbildung 6.20: Röntgendiffraktogramm zur Messung der Kompressibilität. Die Phasen, die in der Rietveldanalyse berücksichtigt wurden, von oben nach unten: γ -Sialon (mit $x = 2,1$), metallisches Kupfer (Druckmarker), metallisches Rhenium (Dichtungsring der Diamantstempelzelle). In diesem Fall wurde als Druckmedium Neon verwendet; der Druck betrug 2,0 GPa.

Ursprünglich war in Absprache mit Dr. Leonid Dubrovinsky¹⁰ ein Experiment bis zu einem Druck von ca. 50 GPa während eines Aufenthalts im Bayerischen Geoinstitut geplant. Die Diamantstempelzelle wurde mit Neon beladen, welches einen quasi-hydrostatischen Druck bis zu 50 GPa zulässt. Allerdings zeigte das Material γ -Sialon (mit $x = 2,1$) ein sehr ungewöhnliches Kompressionsverhalten. Um einen Irrtum bezüglich des Kompressionsverhaltens auszuschließen, wurde im Anschluss ein weiteres Experiment bei niedrigen Drücken (in einer Methanol-Ethanol-Wasser-Mischung) durchgeführt. Die kombinierten Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 6.21 zusammengefasst.

¹⁰Leiter des DAC-Labors im Bayerischen Geoinstitut, Universität Bayreuth.

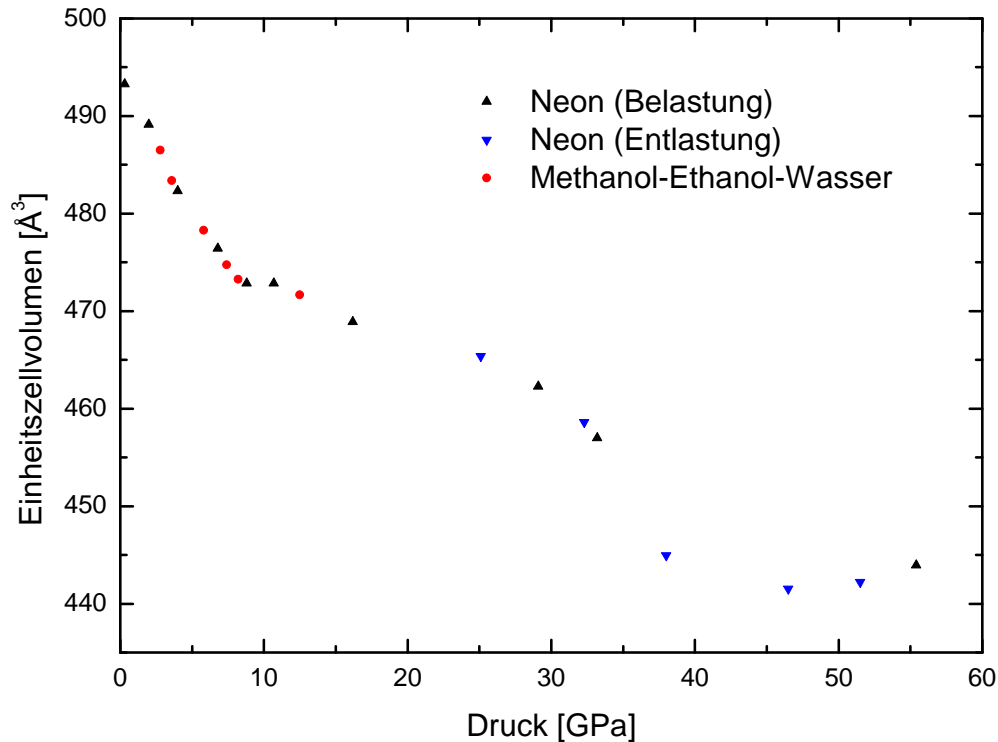


Abbildung 6.21: Auftragung des Einheitszellvolumens von γ -Sialon gegen den an der Diamantstempelzelle anliegenden Druck.

Die dreieckigen Symbole repräsentieren die Messungen, die mit Neon als Druckmedium durchgeführt wurden. Hierbei entsprechen die nach oben weisenden Dreiecke (schwarz) den Messpunkten, die bei ansteigendem Druck gemessen wurden, während die nach unten weisenden Dreiecke (blau) die Messpunkte repräsentieren, die bei Entlastung aufgenommen wurden. Eine solche Trennung ist gemeinhin nicht üblich, hier wurde sie jedoch vorgenommen, um möglicherweise auftretende Hystereseeffekte beobachten zu können. Die Messungen in der Diamantstempelzelle, bei denen die Methanol-Ethanol-Wasser-Mischung verwendet wurde, sind in Abbildung 6.21 als rote Punkte dargestellt.

Folgendes lässt sich bereits an dieser Stelle schlussfolgern: Der Effekt, der für das ungewöhnliche Kompressionsverhalten verantwortlich ist, ist voll reversibel. Weil die Messungen in der Methanol-Ethanol-Wasser-Mischung erst nach den Messungen in Neon, jedoch an der gleichen Probe durchgeführt wurden und die kombinierten Kompressionsdaten im niedrigen Druckbereich ($p < 10$ GPa) ein einheitliches Bild ergeben, kann ein irreversibler Phasenübergang mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Weiterhin spricht die hervorragende Übereinstimmung der zwei Messreihen bis zu Drücken von ca. 15 GPa gegen eine fehlerhafte Messung bzw. Kalibration. Außerdem sind die sehr hohe Intensität des Untergrunds, der zu großen Streuwinkeln stark

zunimmt, sowie die großen Halbwertsbreiten der Reflexe auffällig. Die großen Halbwertsbreiten (FWHM) sind zu einem Teil darauf zurückzuführen, dass bei dem verwendeten Diffraktometer kein Monochromator verwendet wurde. Die hohe Intensität des Untergrunds ist durch den Strahlengang des Röntgenbeugungsexperiments bedingt, denn der Röntgenstrahl muss den Diamanten, den Sockel aus kubischem Bornitrid sowie das Druckmedium passieren.

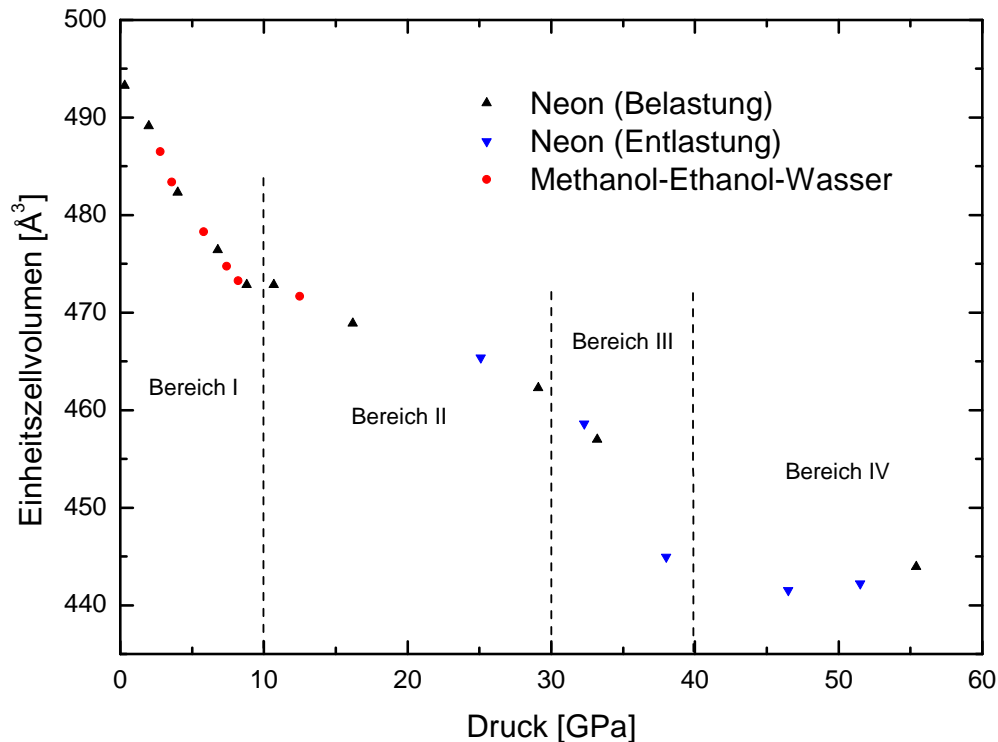


Abbildung 6.22: Auftragung des Einheitszellvolumens von γ -Sialon gegen den an der Diamantstempelzelle anliegenden Druck. Um eine Anpassung an eine EoS (*equation of states*) vorzunehmen, wurde eine Unterteilung des Kompressionsverhaltens in unterschiedliche Bereiche vorgenommen.

Das Kompressionsverhalten lässt sich in drei bis vier Teilbereiche untergliedern (vgl. Abb. 6.22), die jeweils fast durch einen linearen Zusammenhang beschrieben werden können. Bereich I reicht bis in den Druckbereich unterhalb von etwa 10 GPa. Daran schließt sich mit Bereich II (~ 10 -30 GPa) ein Druckbereich an, in dem das Material scheinbar wesentlich weniger komprimiert werden kann. Im Bereich III (30-40 GPa) weist die Steigung der Kurve in etwa wieder gleiche Werte auf wie im Bereich I. Danach (Bereich IV > 40 GPa) nimmt das Volumen der Einheitszelle unter steigendem Druck sogar zu. Es ist evident, dass die vorhandenen Daten nicht durch eine einzige Kurve angepasst werden können. Bzw. die Parameter, die durch eine Kurvenanpassung an alle Datenpunkte entstünden, würden keinen physikalischen Sinn mehr

ergeben. Aus diesem Grund wurde die Auswertung der Daten in kleinere konsistente Bereiche unterteilt, die einzeln angepasst werden können.

Die Auswertung der p - V -Daten erfolgte mit der Software EosFit 5.2 im Bereich I zuerst für die ersten acht (durchgezogene Linien), dann für neun (gestrichelte Linien) und schließlich für die ersten zehn Datenpunkte (gepunktete Linien), weil unklar war, ab welchem Druckbereich die Kompressibilität sich nicht mehr herkömmlich beschreiben lassen würde (vgl. Abb 6.23).

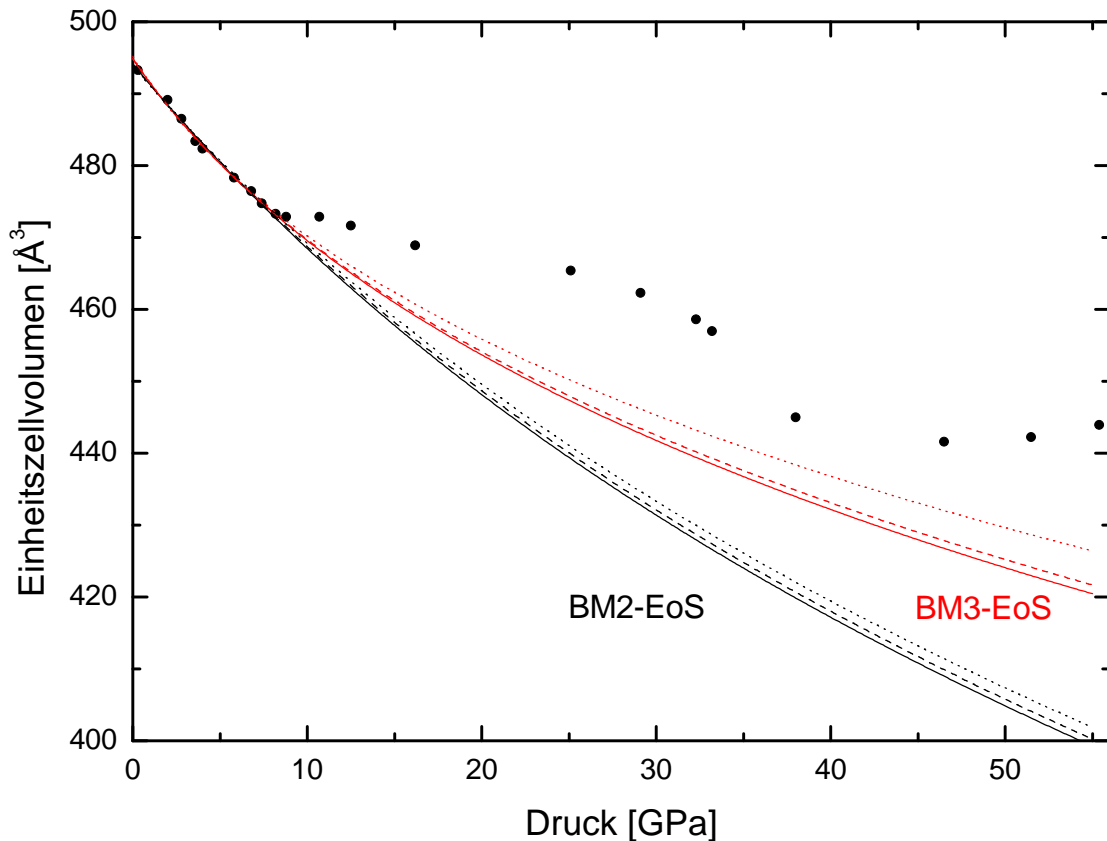


Abbildung 6.23: Darstellung verschiedener EoS. Gleichartige Linien (z. B. gestrichelte) gehören jeweils zu einem Daten- bzw. Parametersatz. Die schwarzen Linien stellen dabei jeweils eine Anpassung an eine Birch-Murnaghan-Gleichung zweiter Ordnung (BM2-EoS) dar und die roten Linien repräsentieren die Anpassungen an Birch-Murnaghan-Gleichungen dritter Ordnung (BM3-EoS). Die dargestellten Kurven zeigen jeweils die Anpassung an die ersten acht (durchgezogene Linien), neun (gestrichelte Linien) bzw. zehn (gepunktete Linien) Datenpunkte. Obwohl für die Anpassung der Birch-Murnaghan-Parameter lediglich die ersten acht bis zehn Datenpunkte verwendet wurden, wurden die berechneten Kurven bis auf 55 GPa extrapoliert.

Im Vergleich fällt auf, dass alle Kurven trotz ihrer sonstigen Unterschiede den Verlauf der ersten neun Datenpunkte exakt wiedergeben – sie verlaufen bis dahin fast deckungsgleich. Die Extrapolation der Kurven auf 55 GPa ist streng genommen nicht zulässig, weil alle weiteren Datenpunkte in den Berechnungen nicht berücksichtigt worden sind. Die extrapolierten

Kurven sollen an dieser Stelle lediglich aufzeigen, wie stark die Abweichung der Daten bei Drücken oberhalb von ca. 10 GPa ist. Diese Darstellung dokumentiert weiterhin, dass der Gültigkeitsbereich der BM2-EoS bis ca. 10 GPa beschränkt ist. Bei noch höheren Drücken kann die erste Ableitung des Kompressionsmoduls K_0' nicht mehr als konstant (unabhängig vom Druck) angesehen werden (vgl. Abschnitt „Zustandsgleichung nach Birch-Murnaghan“ auf Seite 33) und es sollte stattdessen eine BM3-EoS zur Beschreibung der Kompressibilität verwendet werden.

Im Programm EosFit 5.2 können Parameter entweder konstant gehalten werden, oder sie können mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate so verändert werden, dass die Summe der Fehlerquadrate minimiert wird. Einige Ergebnisse für Bereich I sind in Tabelle 6.6 dargestellt.

Tabelle 6.6: Die Parameter, die durch Anpassung der entsprechenden Funktion an die gemessenen Datenpunkte erhalten wurden (V_0 , K_0 und K_0') sowie die mit diesem Parametersatz erreichten Güterwerte (R_u , R_w und χ^2). In Zeilen 1-2 sind die Ergebnisse für die Anpassung an die ersten acht, in Zeilen 3-4 diejenigen für die ersten neun und in Zeilen 5-6 diejenigen für die ersten zehn Datenpunkte dargestellt. Zusätzlich sind in den Zeilen 7-9 die Ergebnisse von Anpassungen bei fixiertem Wert für K_0' zusammengefasst.

Funktion	V_0 [\AA^3]	K_0 [GPa]	K_0'	R_u [%]	R_w [%]	χ^2
BM2-EoS	494,2 ($\pm 0,5$)	168 (± 6)	4*	3,76	3,89	0,0444
BM3-EoS	494,9 ($\pm 0,9$)	139 (± 25)	12,7 ($\pm 8,3$)	3,43	3,38	0,0401
BM2-EoS	494,0 ($\pm 0,4$)	171 (± 5)	4*	3,48	3,61	0,0453
BM3-EoS	494,9 ($\pm 0,8$)	137 (± 21)	13,8 ($\pm 6,8$)	2,88	2,89	0,0338
BM2-EoS	493,8 ($\pm 0,5$)	177 (± 6)	4*	3,98	4,32	0,0745
BM3-EoS	495,2 ($\pm 1,0$)	124 (± 25)	19,2 ($\pm 9,1$)	3,28	3,16	0,0456
BM3-EoS	493,9 ($\pm 0,5$)	173 (± 6)	5**	3,80	4,14	0,0685
BM3-EoS	494,0 ($\pm 0,5$)	168 (± 6)	6**	3,63	3,98	0,0634
BM3-EoS	494,1 ($\pm 0,5$)	164 (± 6)	7**	3,50	3,84	0,0589

* Bei einer BM2-EoS ist $K_0' = 4$.

** Der jeweils angegebene Wert ist fixiert, d. h. dieser kann nicht im Zuge der Minimierung der quadratischen Fehlersumme verändert werden.

Beim Vergleich der Tabellenwerte (Zeilen 1-6) mit den entsprechenden Kurven in Abbildung 6.23 fällt auf, dass die Güterwerte tatsächlich wenig Aussagekraft über die Qualität der Anpassung haben. Denn die BM3-EoS-Anpassungen weisen allesamt einen Wert für K_0'

auf, der außerhalb des Gültigkeitsbereichs ($3,7 < K'_0 < 7$) liegt. Aus diesem Grund wurden drei weitere BM3-EoS-Anpassungen für den Teilbereich I vorgenommen, diesmal jedoch mit fixiertem K'_0 (Zeilen 7-9). Weil die Abweichungen der erhaltenen Kurven nur marginal waren (vgl. Abb 6.23), wurden für die Berechnungen mit fixiertem K'_0 die ersten zehn Datenpunkte herangezogen. Somit ergibt sich der Kompressionsmodul für den Teilbereich I zu 164-177(± 6) GPa – je nachdem, welcher Wert für K'_0 angenommen wird. Dieser Wert erscheint zunächst vergleichsweise niedrig für einen Hartstoff (vgl. Tab. 2.4 auf Seite 12; $\text{B}_4\text{C} \sim 200$ GPa, $\text{SiC} \sim 248$ GPa und $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 252$ GPa). Jedoch muss die Zusammensetzung der Probe berücksichtigt werden: Sie wies einen hohen Grad an Substitution auf ($x = 2,1$). Diese Zusammensetzung rangiert nahe dem Ende des Stabilitätsbereichs der γ -Sialonphase und ist somit am wenigsten mit der harten Si_3N_4 -Phase „dotiert“. Dadurch ist zu erwarten, dass der Kompressionsmodul für diese Zusammensetzung deutlich unterhalb des Werts für γ - Si_3N_4 rangiert.

Die weitere Auswertung der anderen Teilbereiche wäre zwar möglich, würde aber zu keinen physikalisch sinnvollen Werten führen. Bei der weiteren Betrachtung der Bereiche II-IV verläuft die Kompression im Bereich II (10-30 GPa) derart, dass dort eine Phasenumwandlung vermutet werden kann, weil es in diesem Bereich offenbar zu einer starken Verfestigung des Materials kommt. An dieser Stelle kann nur darüber spekuliert werden, welcher Mechanismus dazu führt, dass die Kompression im Teilbereich II dermaßen ungewöhnlich verläuft. Üblicherweise deutet ein solches Verhalten bei einer Kompressibilitätsmessung auf einen Hochdruckphasenübergang hin. Dies lässt sich jedoch anhand der Röntgenpulverbeugungsdaten weitgehend ausschließen, denn die Struktur des γ -Sialons bleibt erhalten. Es ist möglich, dass aufgrund der schlechten Auflösung, bedingt durch den Flächendetektor in Verbindung mit nicht-monochromatischer Röntgenstrahlung, eine eventuelle Reflexaufspaltung unentdeckt bleibt (vgl. Abb. 8.25 im Anhang). Ein Phasenübergang erster Ordnung kann fast sicher ausgeschlossen werden. Dieser sollte nämlich eine sprunghafte Änderung des Volumens aufzeigen; dies kann aber hier nicht beobachtet werden. Wenn es sich also hierbei überhaupt um einen Phasenübergang handeln sollte, dann müsste es ein Phasenübergang zweiter Ordnung sein, dessen Volumen sich nicht sprunghaft ändert, sondern lediglich einen Knick erfährt. Aufgrund ähnlicher Kompressionsverläufe^[121] bei anderen Systemen ist jedoch eher von einem Ordnungsphänomen von Defekten auszugehen.

6.2 Spektroskopie

6.2.1 Röntgenabsorptions- und Röntgenemissionsspektroskopie

β -Sialon

Die Abbildungen 6.25 bis 6.28 zeigen jeweils die für ein Element zusammengefassten Messungen. Dargestellt sind die Ergebnisse der Absorptionsmessungen (NEXAFS; jeweils auf der rechten Seite des Schaubilds in grün dargestellt) sowie diejenigen der Emissionsmessungen (SXFS; jeweils auf der linken Seite des Schaubilds in rot dargestellt). Wie im Abschnitt 5.2.1 „Experimentelle Bedingungen“ auf Seite 99 beschrieben, wurden beide Teilspektren auf den gleichen Standard bezogen und können somit auf einer Energieskala gemeinsam dargestellt werden. Weil sich die absoluten Intensitäten der Messungen stark unterscheiden, werden in den Abbildungen normierte Absorptions- bzw. Emissionskurven verwendet. Jedes Schaubild zeigt alle gemessenen Zusammensetzungen. Allerdings sind für die Elemente Silicium sowie Stickstoff jeweils fünf Messkurven vorhanden, da zusätzlich hochreines β -Si₃N₄ als Referenzprobe vermessen wurde.

Im Falle der Emissionsmessungen wurde jeweils mit einer Serie verschiedener Anregungsenergien überprüft, ob es zu einer resonanten Anregung kommt. Eine solche Überprüfung ist exemplarisch in Abb. 6.24 dargestellt. Dazu wird ein Absorptionsspektrum gemessen und dieses hinsichtlich spektraler Auffälligkeiten untersucht. An den Stellen im Spektrum, an denen deutlich Signale bzw. Schultern erkennbar sind, kann durch gezielte Anregung versucht werden, mit dieser Energie eine resonante inelastische Röntgenstreuung zu erreichen. Dabei wird der Streuquerschnitt um ein Vielfaches gesteigert, wodurch es zu einer Verstärkung eines bestimmten Signals innerhalb des Spektrums kommen kann.

Die Anregungsenergie, die in den Schaubildern 6.25 bis 6.28 dargestellt ist, war jeweils diejenige, die ausreichend weit von der Resonanzenergie der jeweiligen Kante entfernt war, um nicht-resonante Anregung – und somit eine mögliche Verfälschung des Spektrums – zu beobachten (in der beispielhaften Abb. 6.24 in schwarz dargestellt). Auch bei Anregung mit unterschiedlichen Energien kam es bei den untersuchten Proben nicht zu einer selektiven Anregung bestimmter Zustände.

Die kombinierten Daten werden im Folgenden zunächst elementabhängig beschrieben und die Veränderung der Spektren zusammensetzungsabhängig dargelegt. Anschließend werden diese Beobachtungen ausführlich mit Literaturwerten verglichen und diskutiert.

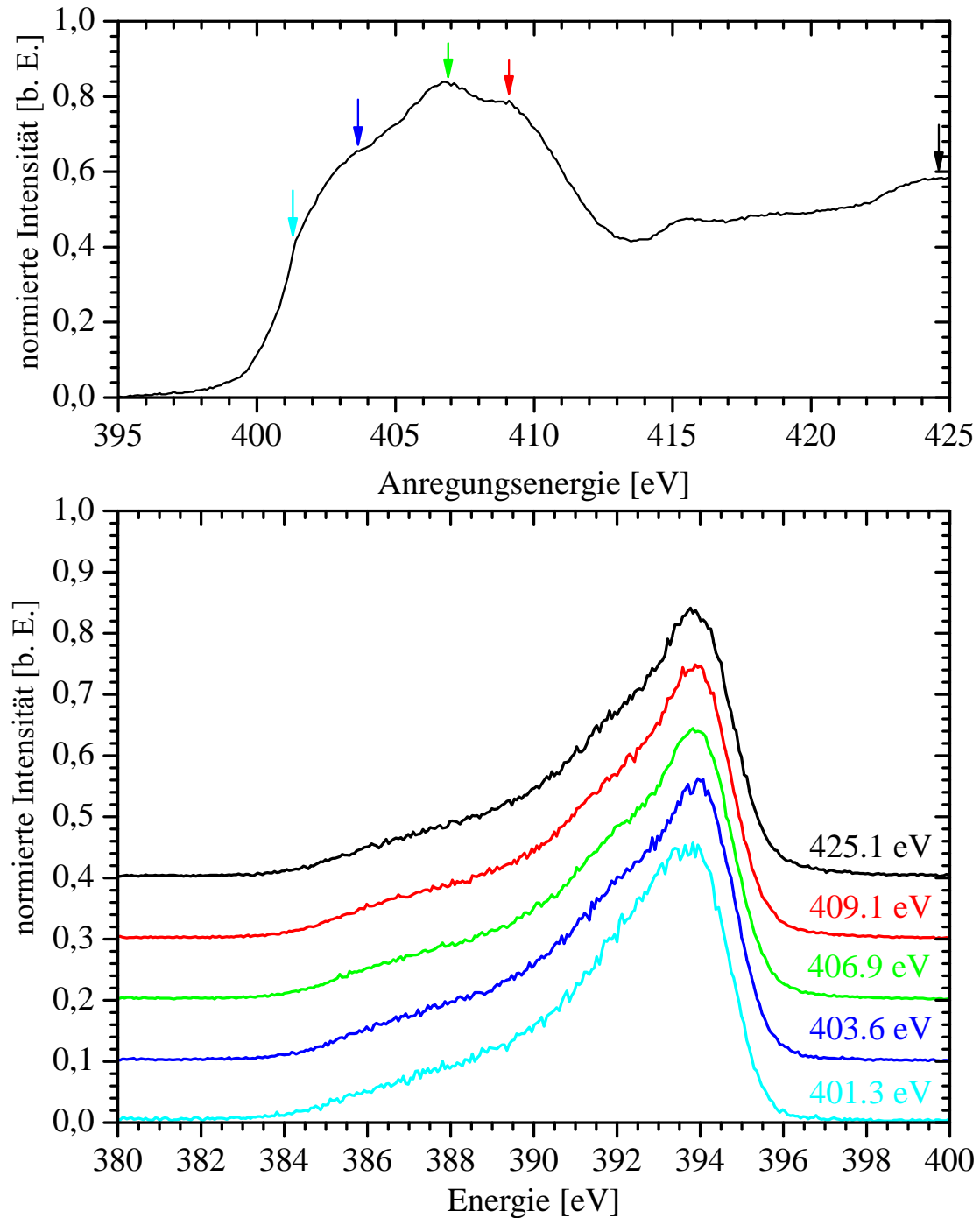


Abbildung 6.24: (oben) Absorptionsspektrum der N K_{α} -Kante. (Unten) Anregung der Stickstoff K_{α} -Kante von γ -Sialon ($x = 1,0$) mit unterschiedlichen Photonenenergien zur Überprüfung, ob eine resonante Anregung – und somit möglicherweise eine selektive Anregung einzelner Zustände – vorliegt.

Si $L_{2,3}$ -Kante

Für die Si $L_{2,3}$ -Kante sehen die Emissionskurven (in Abb. 6.25 sowie in den folgenden Abbildungen rot dargestellt) für die verschiedenen Zusammensetzungen der β -Sialone (z -Werte > 0) der Form nach nahezu gleich aus. Im Vergleich zum β -Si₃N₄ ($z = 0$) besteht jedoch ein augenfälliger Unterschied: Im Bereich von 93-99 eV zeigt die Emissionskurve von β -Si₃N₄ zwei deutlich unterscheidbare Signale (Peaks B und C; blaue Markierung), während im gleichen Energiebereich bei den β -Sialonen nur ein breiteres Signal beobachtbar ist.

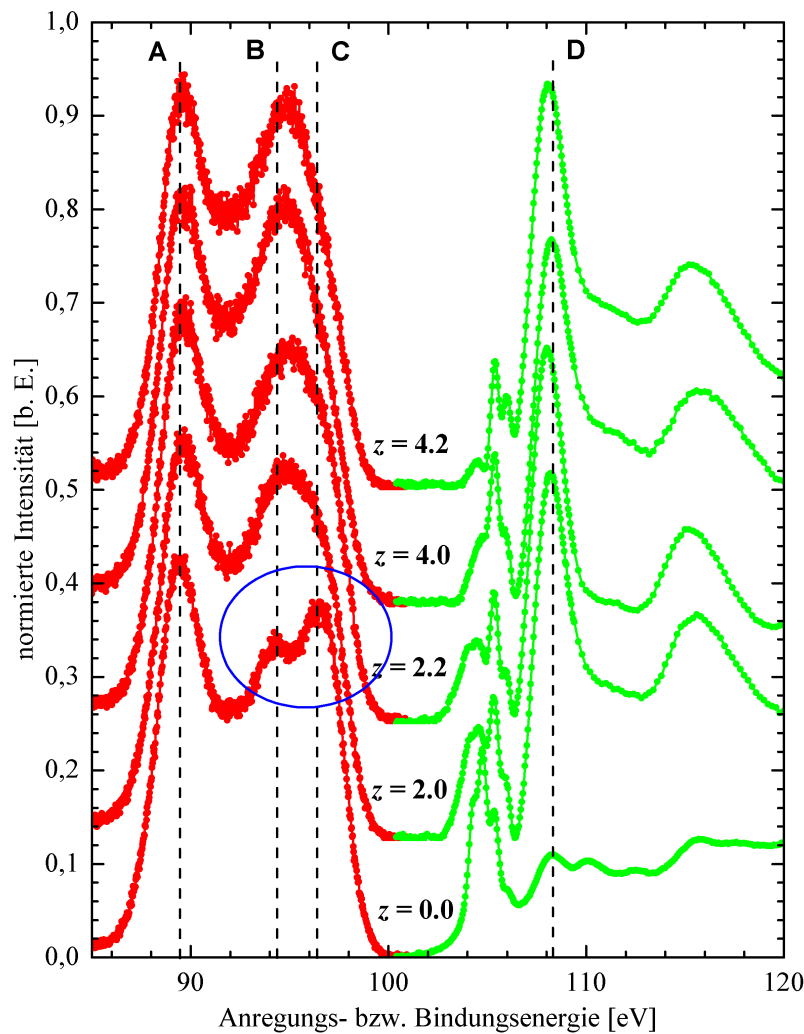


Abbildung 6.25: Kombination der NEXAFS- und SXFS-Messdaten der Silicium $L_{2,3}$ -Kante in einer Energieskala.

Dieses „Verschmieren“ elektronischer Zustände (hier: Si d-Zustände an der Oberkante des Valenzbandes¹¹) lässt sich auch strukturell begründen: Während in der Struktur von β - Si_3N_4 die entsprechende Wyckoff-Lage ausschließlich durch Silicium besetzt ist, befinden sich im β -Sialon zusätzlich Aluminiumatome auf dieser Lage. In β - Si_3N_4 sind daher nur Si–N-Bindungen möglich, wodurch die Variation der Bindungslängen begrenzt ist. Hingegen tauchen beim Sialon außerdem noch Si–O-, Al–N- sowie Al–O-Bindungen in unterschiedlichen Koordinationen auf. Dadurch kommt es zu einer breiteren Verteilung der Bindungsenergien und somit verbreitern sich ebenso die dazugehörigen Energiezustände (mehr dazu im Abschnitt „Magnetische Kernresonanzspektroskopie“ auf Seite 152). Mit steigendem z -Gehalt dominieren zunehmend diejenigen Si d-Zustände, die im Diagramm mit B gekennzeichnet sind. Jedoch nehmen die Zustände bei Position C konstant mit steigendem Substitutionsgehalt ab; bei hohen z -Gehalten ist deren Anwesenheit im Spektrum kaum noch sichtbar.

Ähnlich stellt es sich für die Absorptionsmessungen dar. Wiederum ist die Kantenstruktur des β - Si_3N_4 der der β -Sialone ähnlich, aber es zeigen sich auch hier Unterschiede. Die Kantenstruktur bleibt generell unbeeinflusst vom Substitutionsgehalt, deutliche Unterschiede bestehen jedoch in den „Vorkantensignalen“ (kleine Signale links von D). Es ändern sich sowohl die Positionen als auch die Intensitätsverhältnisse dieser Signale. Das Absorptionsspektrum jenseits dieser Signale wird stark durch SiO_2 -ähnliche Zustände dominiert (Peak D). Die Eindringtiefe der Photonen bei Messungen an der Si L-Kante beträgt etwa 30–100 nm, wobei der größte Teil der detektierten Photonen aus den ersten 10 nm stammt^[122]. Wenn also die Informationen im Wesentlichen von der Oberfläche stammen und das stärkste Absorptionssignal (Peak D) der Form und Energie nach SiO_2 -Signalen ähnelt, kann gefolgert werden, dass es sich um eine SiO_2 -Passivierungsschicht an der Oberfläche des Materials handelt. Dieses starke Absorptionssignal kommt bei allen Proben vor und überdeckt die (vermutlich auftretende) leichte Verschiebung der Kante zu niedrigeren Bindungsenergien, die bei allen anderen Kanten dieser Meßreihe festgestellt wurde.

Al $L_{2,3}$ -Kante

Die Emissionsspektren der Al $L_{2,3}$ -Kante haben ein relativ schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis. Dies begründet sich durch den niedrigen Photonenfluss in diesem Energiebereich. Die Spektren weisen grob die gleiche Form auf. Aufgrund des starken Rauschens ist es jedoch schwierig,

¹¹Hinweis: Grundsätzlich kann allein aus der Form sowie der energetischen Lage einzelner Zustände in solchen Spektren nicht ohne weiteres auf einen bestimmten elektronischen Zustand geschlossen werden. Stimmt das Modell einer DFT-Rechnung hinreichend gut mit den gemessenen Daten überein, so kann eine Zuordnung vorgenommen werden. In der vorliegenden Arbeit basiert die Zuordnung verschiedener elektronischer Zustände auf vorläufigen Ergebnissen der DFT-Rechnungen.

einzelne Signale eindeutig voneinander zu trennen. So scheint es bei manchen Spektren ($z = 2,2$ und $4,0$), als würden (mindestens) drei verschiedene Signale zum Spektrum beitragen, bei anderen wiederum nur eins oder zwei ($z = 2,0$). Wird eine systematische Änderung zugrunde gelegt, so nehmen mit steigendem Substitutionsgehalt die Al d-Zustände bei G zu, die Al s-Zustände bei E und F bleiben in etwa konstant. Auf der Grundlage dieser Annahme könnte weiter gefolgert werden, dass die Zunahme der Anzahl der d-Zustände zu einer weniger kovalenten Bindung führe, die in der Folge einen stärkeren Ladungstransfer von Aluminium zu Sauerstoff¹² erlaubt. D. h., der Bindungscharakter des Aluminiums würde mit steigender Substitution immer mehr ionisch.

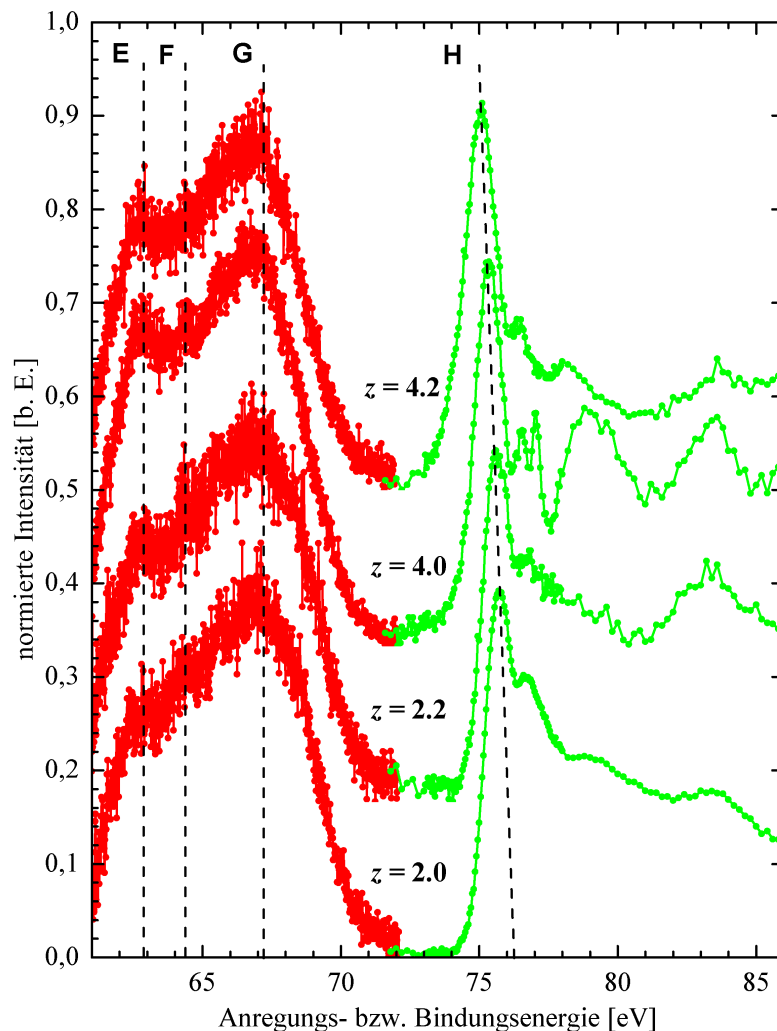


Abbildung 6.26: Kombination der NEXAFS- und SXFS-Messdaten der Aluminium $L_{2,3}$ -Kante in einer Energieskala.

¹²Ein möglicher Ladungstransfer wäre auch auf Stickstoffatome möglich, jedoch ist Sauerstoff elektronegativer.

Eine systematische Verschiebung des Absorptionssignals H von ~ 76 eV ($z = 0$) zu ~ 75 eV ($z = 4,2$), also zu niedrigeren Bindungsenergien bei steigendem Substitutionsgehalt, ist erkennbar. Diese Absorptionsspektren weisen ein ähnliches Phänomen auf wie die der Si L-Kante: Weil die Bandlücke von Al_2O_3 viel größer ist als die des β -Sialons, stammen lediglich die ersten paar Elektronenvolt des Absorptionsspektrums vom Sialon. Der Rest des Spektrums wird durch Al_2O_3 -ähnliche Zustände¹³ (Peak H) dominiert.

O K_α -Kante

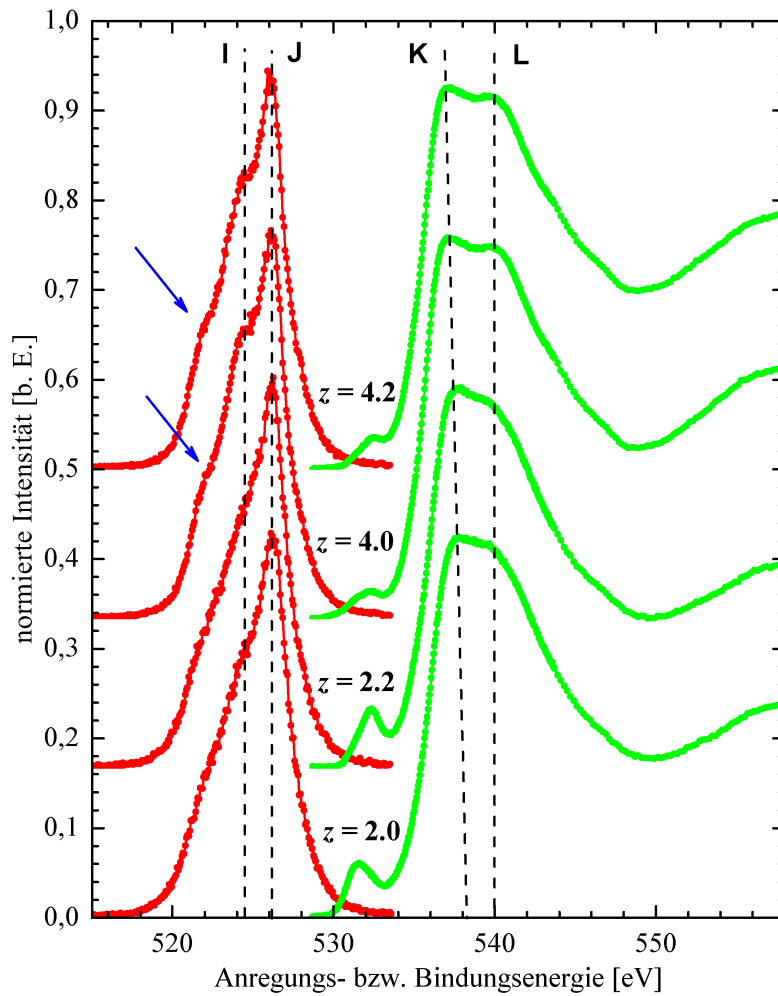


Abbildung 6.27: Kombination der NEXAFS- und SXFS-Messdaten der Sauerstoff K_α -Kante in einer Energieskala.

¹³Analog zu den SiO_2 -Zuständen der Si L-Kante.

Die Form der Emissionsspektren der O K_α -Kante ist mit einem scharfen Signal bei etwa 526 eV (J) und einer kleinen Schulter bei etwa 524 eV (I) nahezu gleich, wobei die Intensität des Signals I mit steigendem Substitutionsgehalt zunimmt. Bei höheren Substitutionsgehalten werden weitere O p-Zustände als Schulter sichtbar (in Abb. 6.27 durch blaue Pfeile markiert). Die Kantenstruktur der O K_α -Kante variiert geringfügig mit dem Substitutionsgehalt. Während die Position des Signals bei L unverändert bleibt, ist auch hier eine geringe systematische Verschiebung des Absorptionssignals K zu niedrigeren Bindungsenergien zu beobachten. Die Signale K und L resultieren vermutlich aus einer Überlagerung von starken Anteilen von SiO_2 - sowie Al_2O_3 -ähnlichen Zuständen mit schwächeren Anteilen der Zustände im Sialon.

In Analogie zur Si $L_{2,3}$ -Kante erscheinen hier elektronische Zustände innerhalb der Bandlücke, deren Intensität und Position sich stark mit dem Substitutionsgehalt verändern. Ihre Intensität nimmt mit steigendem Sauerstoffgehalt ab und ihre Position verschiebt sich zu höheren Bindungsenergien. Auch hier kann angenommen werden, dass es sich bei diesen Zuständen um Oberflächenschichten handelt. Wenn man von einer für Siliciumkeramiken nicht unüblichen SiO_2 -Passivierungsschicht ausgeht, so kann das gleichzeitige Auftreten solcher Zustände in den Sauerstoff- und den Siliciumspektren als Bestätigung dieser These gesehen werden. In jedem Fall handelt es sich um oberflächennahe Si–O-Bindungen.

N K_α -Kante

In den SXFS-Spektren ist für die Emissionsmessung wieder die generelle Tendenz erkennbar, dass sich die Spektren sehr ähnlich sehen und sich systematisch verändern. Mit steigendem z -Wert verschiebt sich das Emissionssignal N hin zu niedrigeren Bindungsenergien. Das Signal bei M hingegen wandert mit zunehmendem Substitutionsgehalt zu höheren Bindungsenergien. Die Intensitätsverhältnisse der Signale M und N verändern sich mit steigendem z -Gehalt zugunsten des Signals M. Weiterhin kann bei reinem $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($z = 0$) ein Signal bei etwa 386 eV und ein weiteres bei etwa 390 eV beobachtet werden, welches mit steigendem z -Wert sukzessive abnimmt und bei höheren Substitutionsgehalten kaum noch feststellbar ist.

Diese Messungen nehmen eine herausragende Stellung unter den kombinierten NEXAFS/SXFS-Spektren ein, weil sie direkt mit dem eigentlich zu messenden β -Sialon korrelieren – es sind keine Oberflächennitride zu erwarten, daher müssen die Stickstoffsignale aus dem Volumen des Materials stammen – und nicht durch störende Überlagerungen beeinflusst werden. Prinzipiell können die Signale M und N und deren Verhältnis den Si–N- und Al–N-Bindungen zugeordnet werden. Die Feinstruktur des Absorptionsspektrums des $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ zeigt mindestens fünf eindeutig unterscheidbare Zustände (Signale O–S). Im Gegensatz dazu sind diese unterschiedlichen

Zustände zwar bei den β -Sialonen ebenso vorhanden, aber nicht mehr scharf voneinander getrennt, sondern energetisch „verschmiert“ – also mit einer größeren Halbwertsbreite. Dieser Umstand ist wiederum der Tatsache geschuldet, dass es beim Hinzudotieren von Al/O zu einer breiteren Verteilung der Bindungsenergien kommt.

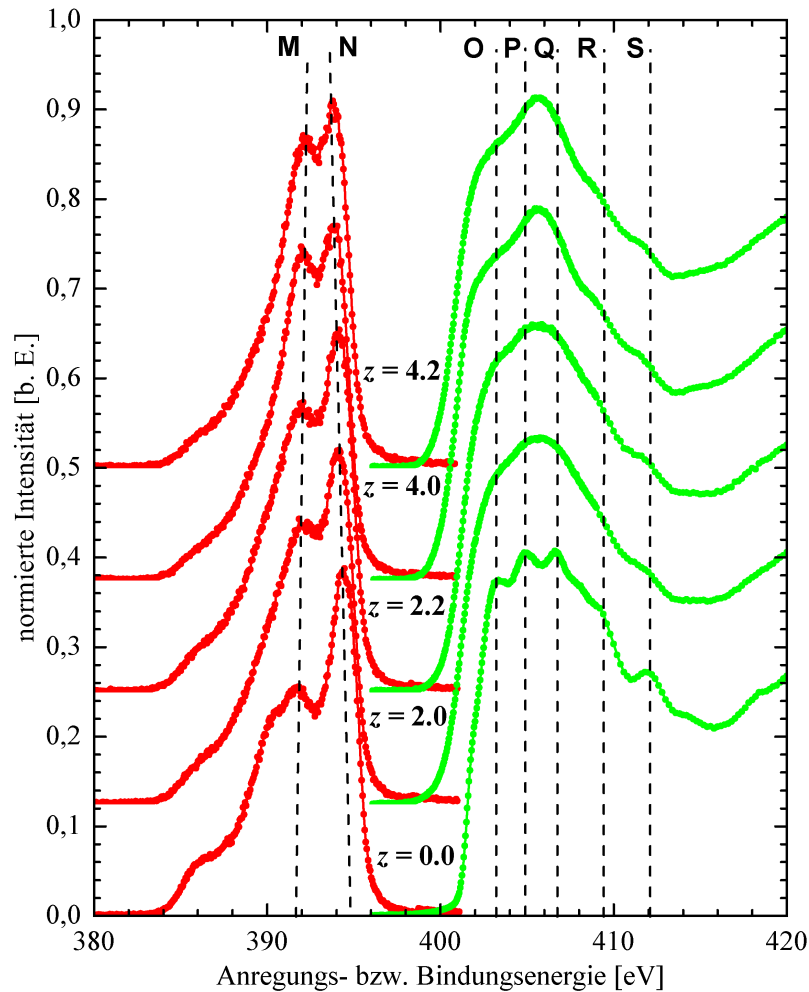


Abbildung 6.28: Kombination der NEXAFS- und SXFS-Messdaten der Stickstoff K_{α} -Kante in einer Energieskala.

Zusammenfassung und Diskussion

Die Auswertung der Spektren muss ohne begleitende theoretische Rechnungen, die einzelnen Signalen eindeutig bestimmte elektronische Zustände zuordnen könnten, auf eine rein phänomenologische Beschreibung der systematischen Veränderungen beschränkt bleiben. Die Benennung mancher Zustände im vorangegangenen Text beruht auf den ersten (vorläufigen)

Ergebnissen der Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen. Diese Berechnungen werden zur Zeit durch Teak Boyko¹⁴ von der *University of Saskatchewan* (Saskatoon, Saskatchewan, Kanada) durchgeführt. Bei den Berechnungen werden zwei unterschiedliche Modelle berücksichtigt, die jeweils von besonderen Überstrukturen dominiert werden und die seit einiger Zeit in der einschlägigen Literatur kontrovers diskutiert werden. Die Modelle, die sich dabei gegenüberstehen, sind ein Modell von Dupree *et al.*^[90] und eines von Okatov *et al.*^[123]. Das Modell von Dupree *et al.* wurde entwickelt, um deren hochaufgelöste ²⁷Al-NMR-Daten zu erklären. Es geht von einem Strukturmodell aus, in dem sich je nach Zusammensetzung Al–O- und Si–N-Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken abwechseln. Das Modell von Okatov *et al.* geht hingegen von Zusammenlagerungen von Al–O-Verunreinigungen zu ringförmigen Agglomeraten aus, die dann übereinandergestapelt Al–O-Kanäle ergeben sollen. In Abbildung 6.29 sind beide Modelle für $z = 2,0$ dargestellt.

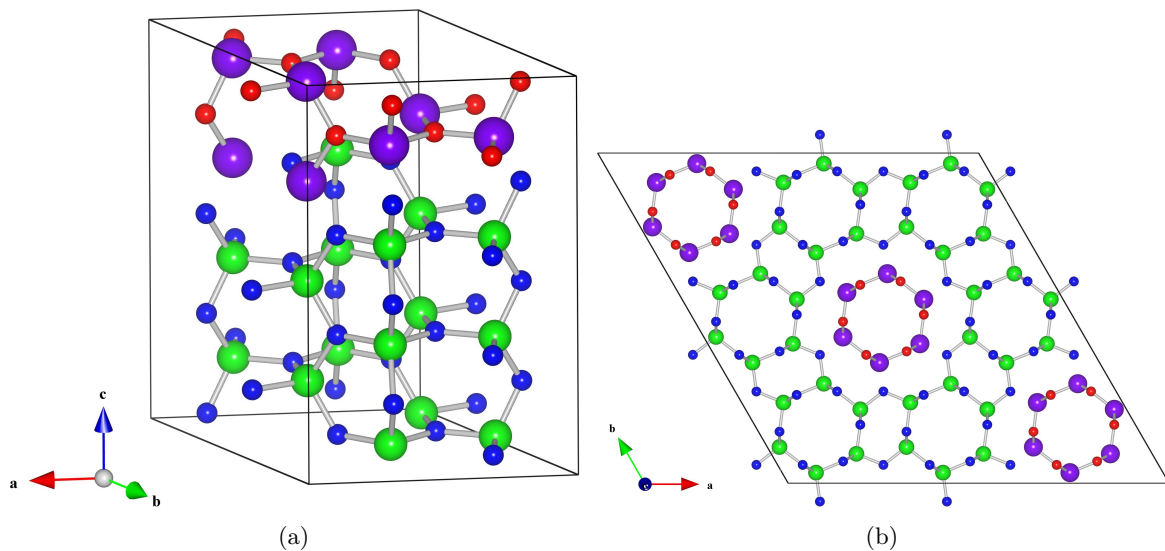


Abbildung 6.29: Die beiden Modelle, deren Gültigkeit als Strukturmodell für β -Sialon anhand des Vergleichs der gemessenen mit den (DFT)-berechneten Daten überprüft werden soll. Es ist jeweils eine Superzelle mit der Zusammensetzung $z = 2,0$ dargestellt. Grüne und lilafarbene Kugeln repräsentieren Silicium- bzw. Aluminiumatome, Sauerstoff und Stickstoff werden durch rote bzw. blaue Kugeln dargestellt. Zur Hervorhebung wurden lediglich Si–N- sowie Al–O-Bindungen berücksichtigt. (a) Das Schichtmodell von Dupree *et al.* (1 x 1 x 4-Superzelle). (b) Das Modell mit Al–O-Kanälen nach Okatov *et al.* (3 x 3 x 1-Superzelle).

Weil diese Strukturen sich nur durch Superzellen beschreiben lassen, steigt die Anzahl der zu berechnenden Atome stark an. Je mehr nicht-äquivalente Plätze in diesen Strukturen bestehen (und je mehr Atome zu seiner Berechnung berücksichtigt werden müssen), desto länger dauert

¹⁴Sämtliche Spektren wurden in Zusammenarbeit mit Teak Boyko bei ALS (*Advanced Light Source*) bzw. CLS (*Canadian Light Source*) aufgenommen.

ein Optimierungszyklus einer solchen DFT-Rechnung. Erste vorläufige Ergebnisse deuten darauf hin, dass die β -Sialonstruktur von Okatov *et al.* stark energetisch favorisiert ist, weil dieses kaum geometrische Optimierung (Relaxation der Struktur) benötigt, um das energetische Minimum zu erreichen.

Die Methoden NEXAFS und SXFS liefern die experimentellen Daten zur Bestimmung der elektronischen Bandlücke. Unter Berücksichtigung der experimentellen Bedingungen sollten diese Daten anschließend durch theoretische Rechnungen bestmöglich reproduziert und korrigiert werden. Verschiedene Korrekturen werden notwendig, weil es aufgrund der physikalischen Prozesse, die bei diesen Messungen stattfinden, zu verschiedenen nicht-verhinderbaren Effekten kommt. Beispielsweise kommt es während der Absorptionsmessungen zum sogenannten *core hole shift*, also zu einer spektralen Verschiebung, die durch die veränderten Kernpotentiale aufgrund des fehlenden Elektrons zustande kommt. Im Falle des Halbleiters γ -(Ge_xSi_{1-x})₃N₄ [124] beträgt diese Verschiebung je nach Zusammensetzung bis zu 0,15 eV. Weil derartige Messungen weder an β -, noch an γ -Sialon durchgeführt und publiziert worden sind, wurde zuerst das System β -Sialon vermessen, um zu überprüfen, ob sich diese Methodenkombination zur Bestimmung der elektronischen Bandlücke eignet. Gleichzeitig wurde damit ein Referenzsystem für γ -Sialon etabliert. Weiterhin kommt es zu einer Aufspaltung der Bindungsenergien durch nicht-äquivalente Gitterplätze. Im Wesentlichen nehmen durch beide Effekte die Halbwertsbreiten der Signale deutlich zu, was zu einer Verkleinerung der elektronischen Bandlücke führt.

Abschätzung der elektronischen Bandlücke E_g

Die Abschätzung der elektronischen Bandlücke E_g wurde auf zwei unterschiedliche Arten vorgenommen, um etwaige Fehler in deren Bestimmung zu minimieren. Dazu wurde ein graphisches (vgl. Abb. 6.30a sowie E_g (I) in Tab. 6.7) sowie ein mathematisches Verfahren (vgl. Abb. 6.30b sowie E_g (II) in Tab. 6.7) angewendet. Diese Abschätzung wurde an den gemessenen Spektren der N K _{α} -Kante durchgeführt. Einerseits ist hier die Absorptionskante klar ausgeprägt – es kommen also keine elektronischen Zustände, die vermeintlich in der Bandlücke liegen, wie beispielsweise bei den Sauerstoff- oder den Siliciummessungen vor. Andererseits erscheint es bei der Durchsicht der kombinierten Teilspektren¹⁵ so, als wäre hier der Abstand zwischen besetzten (Valenz-) und unbesetzten elektronischen Zuständen (Leitungsband) am niedrigsten, was der Definition der elektronischen Bandlücke entspricht.

¹⁵PDOS: *partial density of states*; partielle Zustandsdichte.

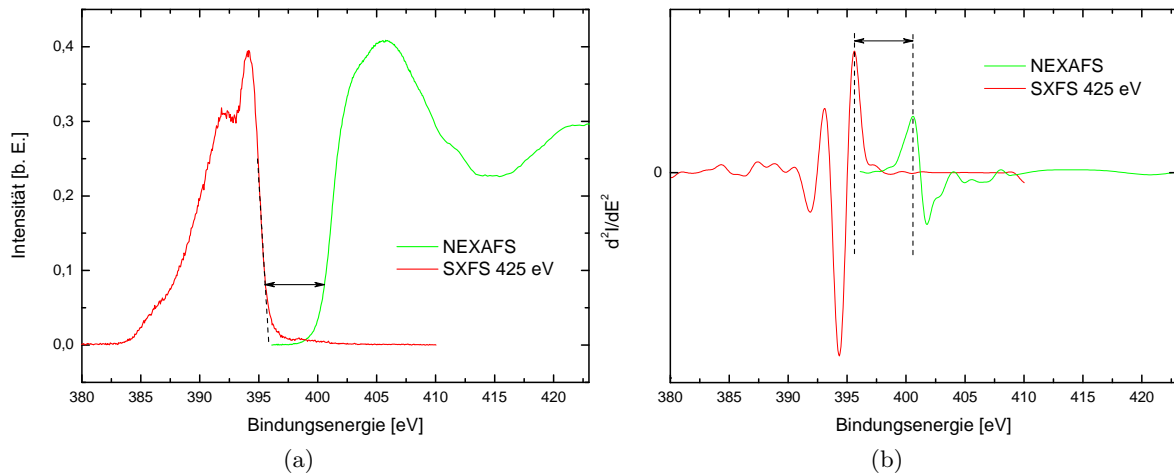


Abbildung 6.30: Unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der elektronischen Bandlücke E_g . (a) Graphische Auswertung. (b) Bestimmung über die zweiten Ableitungen der Absorptions- bzw. Emissionskurven.

Für die graphische Auswertung wurden die Flanken der Absorptions- und der Emissionskurve durch Geraden angepasst. Nach Leitch *et al.*^[125] wurde angenommen, dass an der Stelle, an der sich Kurven nicht mehr weiterhin durch die Gerade beschreiben lassen, der weitere Verlauf der Kurven zunehmend durch Rauschen beeinflusst wird. An den Schnittpunkten der beiden Geraden mit dem Untergrundsignal wird dann der Abstand der beiden Bänder voneinander bestimmt (vgl. Abb. 6.30a).

Weil die oben genannte graphische Bestimmung der Bandlücke stark vom subjektiven Empfinden des jeweiligen Auswerters abhängt, wurde nach einer alternativen Methode gesucht, die elektronische Bandlücke zu bestimmen. Idealerweise sollte diese dann unabhängig vom subjektiven Eindruck eines Experimentators sein – also für jeden Experimentator die gleichen Ergebnisse liefern. Als einfaches Mittel bietet sich hier an, die zweite Ableitung der beiden Messkurven (NEXAFS und SXFS) zu verwenden. Dazu wird jeweils das dem Wendepunkt direkt folgende Signal verwendet^[124,126] (vgl. Abb. 6.30b). Dieses Verfahren ist in zwei Punkten besonders fehleranfällig: Die Qualität der gemessenen Spektren (je besser die Energieauflösung, desto niedriger der Fehler), denn diese geht direkt in die zweite Ableitung ein und außerdem die Unsicherheit hinsichtlich der Energiekalibration. Zusammengenommen beträgt der Fehler $\approx 0,2 \text{ eV}$ und ist durch die Nutzung der zweiten Ableitung unabhängig von der experimentellen Verbreiterung der Spektren. Der Fehler bei der graphischen Auswertungsmethode wird als mindestens ebenso groß angenommen. Obwohl beide Methoden angewandt wurden, ist die Methode mittels der zweiten Ableitung der Messkurven diejenige, die einen realistischeren

bzw. belastbareren Wert liefert. Die graphische Methode diene eher der Verifizierung der Größenordnung der bestimmten Werte für die elektronische Bandlücke. In Tabelle 6.7 ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse zu finden.

Tabelle 6.7: Tabellarische Zusammenfassung der unterschiedlich bestimmten Werte für die elektronische Bandlücke (E_g) von β -Sialon aus den NEXAFS- und SXFS-Daten der Stickstoffkante. Lediglich für β -Si₃N₄ sind experimentelle Daten vorhanden (mit * gekennzeichnet); die übrigen Literaturwerte entstammen allesamt theoretischen Berechnungen, von denen bekannt ist, dass die elektronische Bandlücke grundsätzlich zu gering abgeschätzt wird.

z	E_g (I) [eV]	E_g (II) [eV]	E_g (\emptyset) [eV]	E_g (Literatur)
0	5,27	5,28	5,3	5,18 ^[127] 4,2 ^[128] 5,1 ^[129] 4,0-5,5* ^[130]
1,5	—	—	—	3,7 (d-Sialon) ^[131] 2,2 (o-Sialon) ^[131]
2,0	4,76	4,96	4,9	4,1 ^[129]
2,2	4,68	5,02	4,9	—
4,0	4,76	5,07	4,9	—
4,2	4,67	4,77	4,7	—

Als belastbare Vergleichsbasis kann hier lediglich β -Si₃N₄ dienen, weil nur hierfür auch experimentelle Daten vorhanden sind. In Anbetracht des Fehlers bei der Bestimmung der Bandlücke ($\pm 0,20$ eV) liegt der gemittelte Wert in guter Übereinstimmung mit den publizierten Daten. Dabei sollte nicht vernachlässigt werden, dass der auf diese Weise ermittelte Betrag der elektronischen Bandlücke noch nicht um die mindestens zwei auftretenden Effekte korrigiert wurde (wie oben im Text erwähnt wird dadurch effektiv der Betrag der Bandlücke verringert). Die generelle Aussage der theoretischen Rechnungen, nach denen die elektronische Bandlücke mit steigendem Substitutionsgehalt abnimmt, kann im Rahmen der Genauigkeit jedoch als experimentell bestätigt angesehen werden.

γ -Sialon

Während für β -Sialon die vollständige elektronische Struktur nahe der Fermikante elementabhängig vorliegt, wurden für γ -Sialon zuerst lediglich die Messungen, die zur Bestimmung der elektronischen Bandlücke von Bedeutung sind, durchgeführt – in Analogie zum β -Sialon also die Messungen an der Stickstoff K_α -Kante. Die Verfahren, die zur Bestimmung der elektronischen Bandlücke verwendet wurden, sind die gleichen wie diejenigen, die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellt wurden. Für das System $\gamma\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ existieren nur einige wenige theoretische Arbeiten, die sich mit den Voraussagen über die elektronische Struktur beschäftigen (vgl. Abschnitt 3.4.2 auf Seite 68). Die Voraussagen über den Wert der elektronischen Bandlücke betragen 2,29-3,24 eV^[132] bzw. 3-4 eV^[92]. Der einzige experimentell bestimmte Wert für $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ nutzt nicht nur die gleiche Messmethodik, sondern obendrein auch die gleiche Art der Auswertung^[124] – diese kann also nicht als unabhängig betrachtet werden. Wird der gemessene Wert für $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ jedoch als gegeben angenommen und weiterhin der Tatsache Rechnung getragen, dass DFT-Rechnungen dazu tendieren, die Größe der Bandlücke grundsätzlich zu unterschätzen, so kann die Differenz zwischen dem theoretisch errechneten und dem experimentell bestimmten Wert für $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ ebenfalls auf die theoretischen Werte für γ -Sialon aufgeschlagen werden (4,85 eV - 3,45 eV = 1,4 eV).

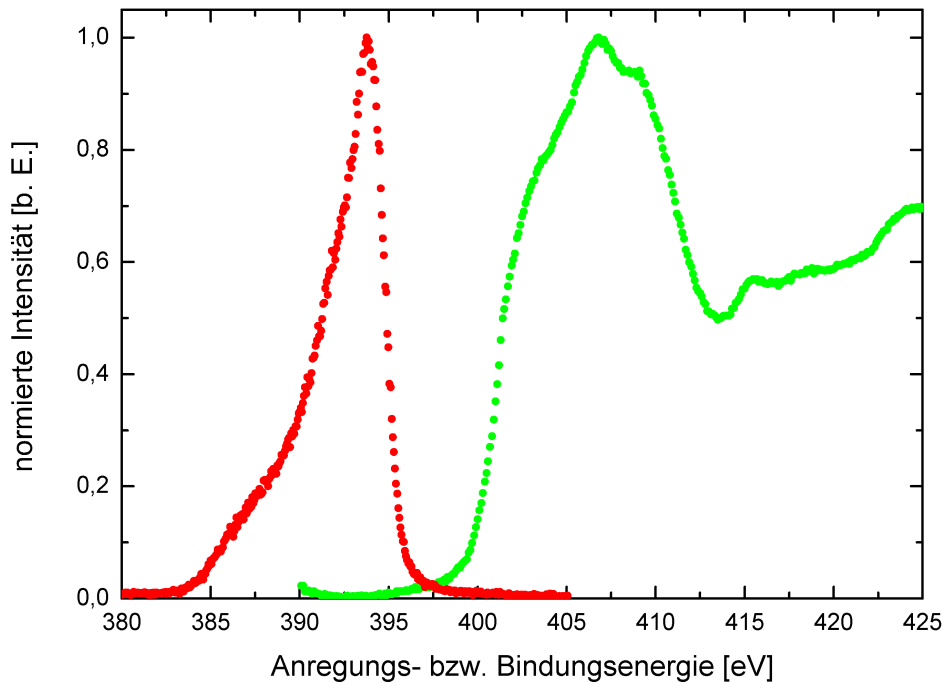


Abbildung 6.31: Kombination der NEXAFS- und SXFS-Messdaten der Stickstoff K_α -Kante in einer Energieskala für γ -Sialon mit $z = 2,0$.

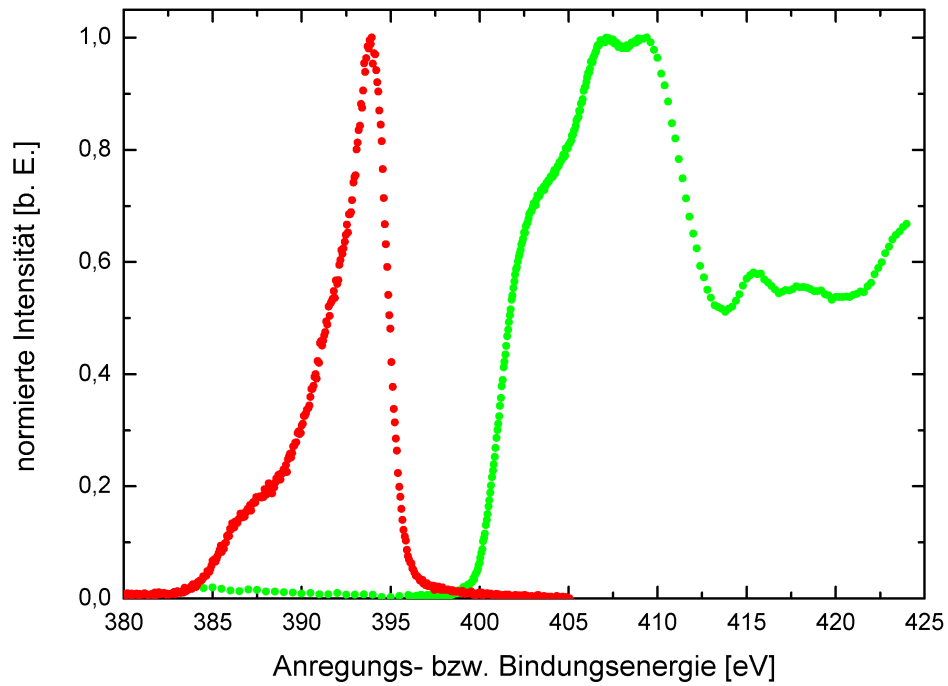


Abbildung 6.32: Kombination der NEXAFS- und SXFS-Messdaten der Stickstoff K_{α} -Kante in einer Energieskala für γ -Sialon mit $z = 2,2$.

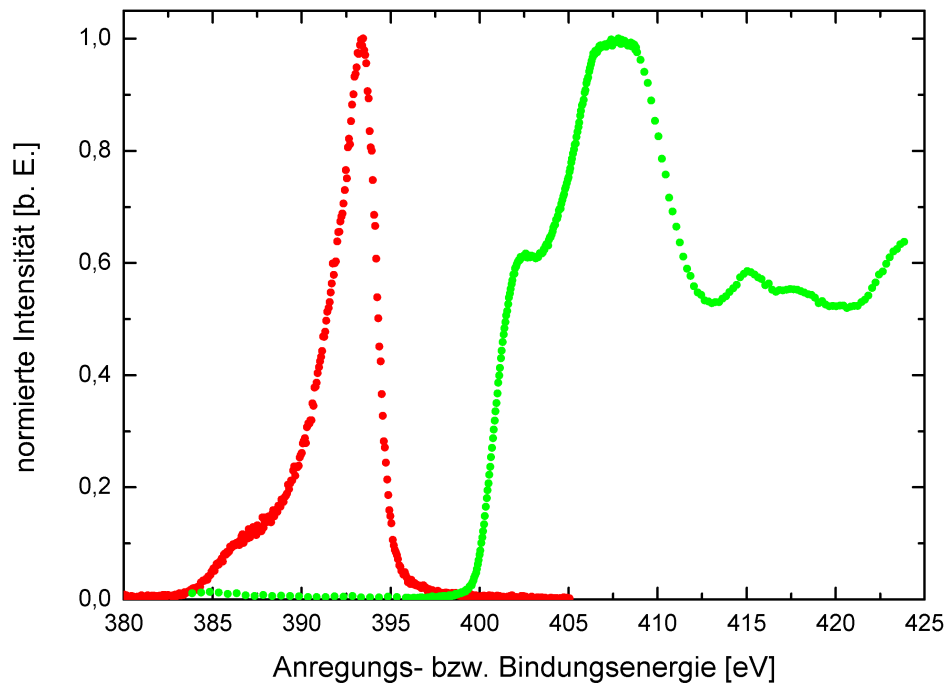


Abbildung 6.33: Kombination der NEXAFS- und SXFS-Messdaten der Stickstoff K_{α} -Kante in einer Energieskala für γ -Sialon mit $z = 4,0$.

Tabelle 6.8: Tabellarische Zusammenfassung der unterschiedlich bestimmten Werte für die elektronische Bandlücke (E_g) von γ -Sialon aus den NEXAFS- und SXFS-Daten der Stickstoffkante.

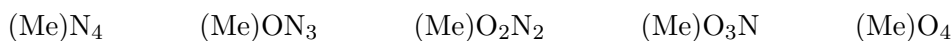
z	E_g (I) [eV]	E_g (II) [eV]	E_g (\emptyset) [eV]	E_g (Literatur)
0	–	4,85 ^[124]	–	4,85 ^[124]
2,0	4,54	4,69	4,6	–
2,2	4,76	4,57	4,7	–
4,0	4,93	5,15	5,0	–

Je nach verwendetem Modell werden auf diese Art Werte von 3,7-4,6 eV bzw. 4,4-5,4 eV über den gesamten Löslichkeitsbereich erreicht. Unter Einbeziehung des systematischen Fehlers bei der Bestimmung der Bandlücke ($\pm 0,20$ eV) liegen fast alle Werte in diesen beiden Intervallen und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen. Wie im vorangegangenen Kapitel sind diese Werte noch nicht um folgende Effekte korrigiert worden: *core hole shift*, Aufspaltung der Bindungsenergien durch nicht-äquivalente Gitterplätze. Die entsprechenden Korrekturterme sind unbekannt¹⁶, weil die DFT-Rechnungen zu den Absorptionmessungen noch nicht abgeschlossen sind. Der Verlauf der elektronischen Bandlücke bei steigendem z -Wert zeigt zunächst ein Absinken des Werts von 4,85 eV auf etwa 4,6 eV, bei höheren Substitutionsgehalten nimmt der Wert jedoch wieder zu und übersteigt dann sogar denjenigen des „undotierten“ Materials (γ -Si₃N₄ mit 4,85 eV). Somit bewegen sich die (unkorrigierten) Bandlücken aller untersuchten Sialone im Bereich von 4,6-5,3 eV, was sie als Material für UV-Leuchtdioden bzw. UV-Laserdiode qualifizieren ($\lambda = 269$ -234 nm) würde.

¹⁶Wie bereits vorher erwähnt betragen die entsprechenden Korrekturen für das isostrukturelle γ -(Ge_xSi_{1-x})₃N₄ im Extremfall 0,15 eV. Nach den vorläufigen Ergebnissen ist jedoch nicht zu erwarten, dass die Korrekturterme für γ -Sialon diese signifikant übersteigen.

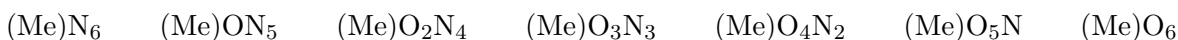
6.2.2 Magnetische Kernresonanzspektroskopie

Im Rahmen der kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen wurden von β -Si₃N₄, β -Sialon und γ -Sialon sowohl ²⁷Al- als auch ²⁹Si-Spektren aufgenommen. Zielsetzung dieser Untersuchungen war es, das zusammensetzungsabhängige Verhältnis von Al_{tet} : Al_{oct} bzw. Si_{tet} : Si_{oct} zu ermitteln und somit die strukturellen Gegebenheiten der festen Lösung γ -Si_{3-x}Al_xO_xN_{4-x} adäquat beschreiben zu können. Bei genauerer Betrachtung der theoretischen Möglichkeiten, Koordinationspolyeder im System Si–Al–O–N anzuordnen, ergeben sich viele unterschiedliche Varianten. So sind für jedes Kation fünf unterschiedliche tetraedrische und sieben oktaedrische Koordinationen möglich. Für tetraedrische Koordinationspolyeder stehen theoretisch folgende Konfigurationen zur Verfügung:



bzw. allgemein: $(Me)O_xN_{4-x}$ mit $0 \leq x \leq 4$ und $(Me) = Si, Al$

Für oktaedrische Koordinationspolyeder stehen sogar noch mehr Konfigurationen zur Verfügung:



bzw. allgemein: $(Me)O_yN_{6-y}$ mit $0 \leq y \leq 6$ und $(Me) = Si, Al$

Allein durch die Vielzahl der Möglichkeiten entsteht eine große Bandbreite an Bindungslängen, die in diesem System vorhanden sein können. Eine genauere Klärung der Kationen- und Anionenverteilung – im Idealfall zusammensetzungsabhängig – ist aus diesem Grund wünschenswert. Für die β -Sialone konnten bereits bekannte Daten^[88,90,91,133,134] reproduziert werden. Eine Zusammenfassung der ²⁷Al-NMR-Daten ist in Tabelle 6.9 zu finden. Diese Zusammenfassung wurde lediglich für ²⁷Al-Messungen vorgenommen, weil von diesen im Vergleich zu den ²⁹Si-Untersuchungen erheblich mehr publiziert wurden. Das liegt unter anderem daran, dass das natürliche Vorkommen des NMR-aktiven Kerns im Falle von Aluminium optimal¹⁷ ist, wohingegen der entsprechende Siliciumkern lediglich ein natürliches Vorkommen von 4,67% aufweist. Dieser Fakt wirkt sich auf das Signal-Rausch-Verhältnis sowie auf die Messdauer im Allgemeinen aus. Hauptsächlich dadurch bedingt konnte trotz sehr langer Relaxationszeiten und vieler Akkumulationen keine akzeptable Qualität der Messdaten für ²⁹Si-NMR erreicht werden – anders im Falle der β -Sialonproben, weil für diese im Gegensatz zu den Hochdruckanalogen ausreichend Probenmaterial zur Verfügung stand. Für die Zusammensetzung $z = 4,0$

¹⁷Das natürliche Vorkommen dieses Isotops beträgt nahezu 100%.

konnte ein interessanter Vergleich zwischen pulverförmigem und kompaktem β -Sialon durchgeführt werden (vgl. Abb. 6.34). Für die einzige Publikation von ^{29}Si -NMR-Untersuchungen an γ -Sialon^[35] standen erhebliche Mengen an Material zur Verfügung, da es sich bei den beiden untersuchten Zusammensetzungen um schockwellensynthetisiertes Material handelte.

Tabelle 6.9: Zusammenstellung einiger ^{27}Al -MAS-NMR Literaturdaten von unterschiedlichen β -Sialonproben und einiger Referenzsubstanzen. Die letzten vier Spalten geben jeweils das Strukturelement an, welches der gemessenen chemischen Verschiebung zugeordnet wurde.

Probe [Autor]	z	chemische Verschiebung [ppm]			
		$[\text{AlN}_4]$	$[\text{AlO}_y\text{N}_{4-y}]$	$[\text{AlO}_6]$	(15 R)
β -Sialon [Bräuniger]	0,85	114,6	68,1	–	-0,9
β -Sialon [Bräuniger]	1,03	114,1	70,9	–	1,0
β -Sialon [Bräuniger]	1,64	114,7	66,4	–	0,0
β -Sialon [Bräuniger]	3,03	114,9	67,5	14,2	0,8
β -Sialon [Bräuniger]	3,49	114,8	67,7	14,0	-0,1
AlN [Bräuniger]		113,3			
α -Al ₂ O ₃ [Bräuniger]				14,6	
β -Sialon [Dupree]	1	104	–	–	–
β -Sialon [Dupree]	2	103	66	–	–
β -Sialon [Dupree]	4	109	66	4	–
β -Sialon [Sjöberg]	0,25	112,5	–	–	-6,6
β -Sialon [Sjöberg]	2,7	~ 103	$\sim 69,1$	~ 10	–
(21 R) [Sjöberg]		107,1	70,5	4,9	–
(15 R) [Butler]		~ 110			~ 0 -10
(15 R) [Klinowski]			66,9		0,82
X-Phase [Klinowski]		108,2		2,34	

Die verschiedenen NMR-Messungen an β -Sialonproben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen zeigen eine bemerkenswerte Übereinstimmung: Die Publikation von Bräuniger *et al.*^[134] lässt durch den Vergleich mit AlN und Al₂O₃ eine klare Identifikation bestimmter Koordinationen zu. Die Autoren nutzten dabei AlN als Referenzsubstanz für die $[\text{AlN}_4]$ -Koordination und Al₂O₃ als Referenzsubstanz für die $[\text{AlO}_6]$ -Koordination. Aus diesem Grund erscheinen diese mitaufgelistet in Tabelle 6.9. Erst bei hohen Substitutionsgehalten ($z \geq 3$) sind soviel

Aluminium und Sauerstoff anwesend, dass es zur Ausbildung der $[\text{AlO}_6]$ -Koordination kommt. Interessanterweise treten in beiden untersuchten Polytypen chemische Verschiebungen auf, die annähernd gleich wie diejenigen der $[\text{AlO}_y\text{N}_{4-y}]$ -Koordinationen im β -Sialon sind. Auffällig ist, dass selbst Messungen neueren Datums¹⁸, die auch mehrere Zusammensetzungen untersuchen, keine signifikante systematische Änderung in Abhängigkeit vom Substitutionsgehalt aufzeigen. Weiterhin wird deutlich, dass selbst per XRD untersuchte Proben – die demnach phasenrein waren – einen geringen Phasenanteil an Sialon-Polytyp (hier: 15R) beinhalten. Das kann bedeuten, dass bei der Präparation dieser Proben nicht ausreichend genau auf die exakte Einhaltung der Stöchiometrie geachtet wurde. Ebenso gut kann dies jedoch als Hinweis darauf gewertet werden, dass es kaum möglich ist, wirklich phasenreine β -Sialonproben zu synthetisieren.

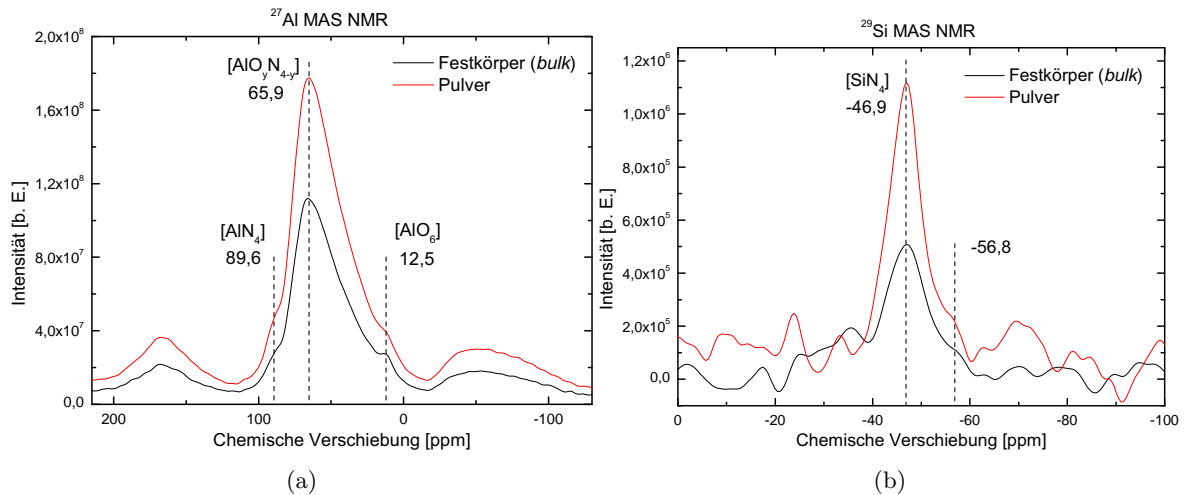


Abbildung 6.34: Vergleich der β -Sialon-Spektren ($z = 4, 0$) vom Festkörper (schwarze Linie) und pulverisiertem Material (rote Linie). Die Positionen der Signale wurden durch Peakanalyse ermittelt und sind als gestrichelte Linien angedeutet. (a) ^{27}Al MAS NMR. (b) ^{29}Si MAS NMR.

Die chemischen Verschiebungen, die an den eigenen Proben gemessen wurden, sind typisch für $[\text{AlO}_y\text{N}_{4-y}]$ - bzw. $[\text{AlO}_6]$ -Koordinations und stimmen sehr gut mit in der Literatur genannten überein. Die $[\text{AlN}_4]$ -Koordinations, die nach Bräuniger bei ca. 114 ppm (nach Dupree bei ca. 103 ppm) auftritt, zeigt dahingegen eine deutliche Abweichung. Daher ist es wahrscheinlich, dass es sich hierbei um $[\text{AlO}_4]$ -Koordinations handelt, die einen sehr breiten Bereich abdecken ($\sim 50\text{--}85$ ppm). Der Kurvenform des $[\text{AlO}_y\text{N}_{4-y}]$ -Signals nach zu schließen (hohe Asymmetrie; unter der Annahme eines Gaußprofils), sollte ein noch stärkeres Signal bei einer chemischen

¹⁸Manche der genannten Publikationen waren zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit 2010 bereits über 25 Jahre alt. Daher ist davon auszugehen, dass sich in der Zwischenzeit Verbesserungen der Messtechnik ergeben haben, die eine bessere Auflösung erwarten lassen.

Verschiebung von ca. 50 ppm vorhanden sein. Diesem Signal kann durch Abgleich mit der Literatur^[91] ebenfalls die Koordination $[\text{AlO}_4]$ zugewiesen werden. Das starke ^{29}Si -MAS-NMR-Signal bei etwa 47 ppm wird ebenfalls durch diese Publikation als $[\text{SiN}_4]$ -Koordination identifiziert.

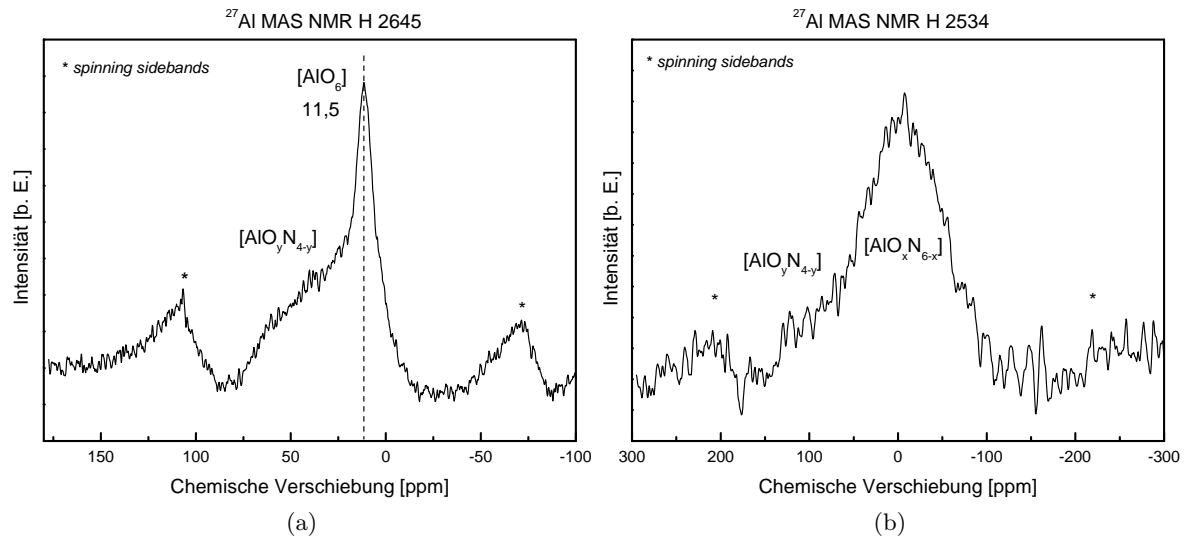


Abbildung 6.35: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von γ -Sialon. (a) Probe H 2645 ($x = 2, 0$). (b) Probe H 2534 ($x = 1, 1$).

Das starke Signal bei einer chemischen Verschiebung von ca. 12 ppm bei Probe H 2645 (vgl. Abb. 6.35) ist der Präparation geschuldet: Offensichtlich war es bei der Präparation nicht gelungen, nur γ -Sialon heraufzupräparieren (vgl. Phasenzusammensetzung Probe H 2645 in Tabelle 6.2 auf Seite 120; zusätzlicher Phasenanteil von ca. 18% α - Al_2O_3). Die untersuchten γ -Sialonproben zeigen im Wesentlichen $[\text{AlO}_y\text{N}_{4-y}]$ - und $[\text{AlO}_x\text{N}_{6-x}]$ -Koordinationen mit extrem großen Halbwertsbreiten. Das ist entweder ein Hinweis auf nur mangelhafte Kristallinität, oder entspricht den Überlegungen zu Beginn des Abschnitts, nach denen es im System Si–Al–O–N zahlreiche unterschiedliche Möglichkeiten gibt, Koordinationspolyeder zu bilden – obwohl es eine klare Bevorzugung von Al–O- und Si–N-Bindungen gibt. Die mangelhafte Kristallinität kann aufgrund der XRD- und TEM-Untersuchungen ausgeschlossen werden; diese verifizieren einen hohen Kristallinitätsgrad des Materials. Die in dieser Arbeit präsentierten ^{27}Al -MAS-NMR-Untersuchungen sind die ersten publizierten ^{27}Al -MAS-NMR-Daten zu γ -Sialon. Für die Probe H 2534 konnte das Verhältnis von tetraedrisch zu oktaedrisch koordiniertem Al auf etwa 1:8,5 bestimmt werden.

6.3 Mechanische Eigenschaften

Zur Härtemessung wurden Proben ausgewählt, bei denen es möglich war, ein hinreichend großes einphasiges Stück γ -Sialon entsprechend der DIN-Vorschriften (DIN EN ISO 6507 und DIN ISO 4516) zu präparieren. Um Messungen von allen vier Zusammensetzungen des γ -Sialons zu erhalten, wurden folgende Proben ausgewählt:

- H 2532 (γ -Sialon mit $x = 1,0$)
- H 2534 (γ -Sialon mit $x = 1,1$)
- H 2643 (γ -Sialon mit $x = 2,0$)
- H 2283 (γ -Sialon mit $x = 2,1$)

Sofern die Fläche der entsprechenden Probe ausreichte, wurden je Last fünf Eindrücke erstellt und die Diagonalen der verbliebenen Eindrücke vermessen. Dies war mit Ausnahme der Probe H 2534 immer der Fall (hier wurden lediglich drei Eindrücke untersucht und das nur für Lasten ab 300 g). Über Gleichung 2.2 wurde die Vickershärte¹⁹ aus den gemittelten Eindruckdiagonalen berechnet. Die Eindrücke wurden stets so gesetzt, dass die Mitten zweier Eindrücke wenigstens um das zweieinhalbfache der Diagonalenlänge voneinander entfernt waren. Die Auftragung der Härtewerte ist in Abbildung 6.36 für alle Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Eindruckslast dargestellt.

¹⁹Formal ist die Einheit für die Vickershärte HV kg/mm². Mit einem Faktor kann man dies in die Einheit GPa umrechnen.

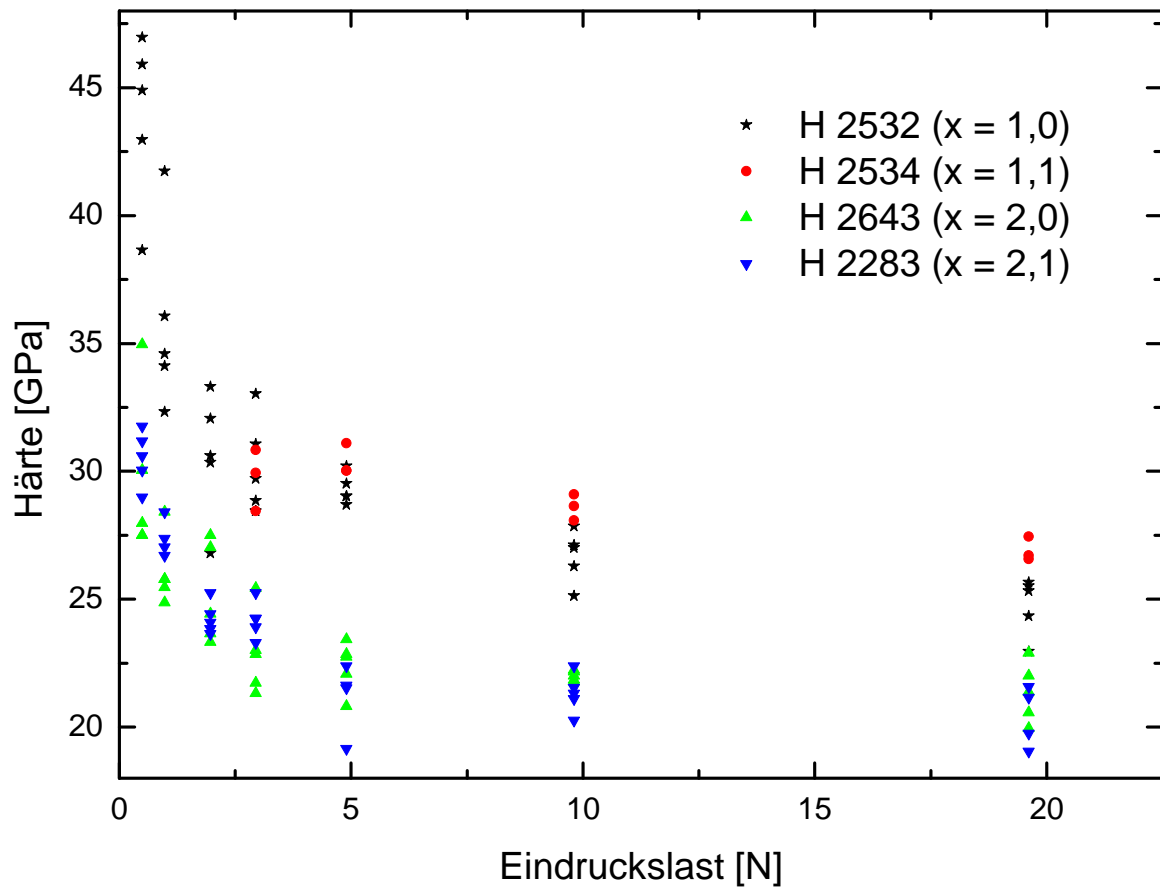


Abbildung 6.36: Auftragung der Vickershärten verschiedener γ -Sialone in Abhängigkeit von der Eindruckslast.

Die Proben, deren Substitutionsgehalte z nahe beieinander liegen – H 2532 (schwarze Sterne) und H 2534 (rote Kreise) sowie H 2643 (grüne nach oben weisende Dreiecke) und H 2283 (blaue nach unten weisende Dreiecke) –, weisen ähnliche Härtewerte auf. Ein weiterer Trend ist aus der Abbildung erkennbar: Mit zunehmendem Substitutionsgehalt z sinkt der Härtewert. In der Abbildung wurde bewusst auf Fehlerbalken verzichtet. Da jedoch statt einem gemittelten Wert alle Messungen gezeigt werden, ergibt sich der Fehler in etwa durch die Streuung der Messungen. Alle vier Zusammensetzungen zeigen eine Zunahme der Härte mit abnehmender Eindruckslast; der Fehler bzw. die Streuung ist bei geringen Lasten ebenfalls höher. In harten spröden Materialien ist der Zusammenhang zwischen Eindruckgröße und Eindrucklast als *indentation size effect* (ISE)^[135] bekannt. Je härter ein Material ist und je niedriger die aufgebrachte Last, desto signifikanter wird der Effekt. Dies kann bei sehr kleinen Lasten und sehr harten Materialien so weit gehen, dass es bei rein elastischer Wechselwirkung bleibt, also gar kein remanenter Eindruck erhalten wird. Bei höheren Lasten ist eine deutliche Abflachung

des Verlaufs auszumachen. Deswegen können die Werte, die bei der höchsten Last (2000 g bzw. 19,614 N) ermittelt wurden, als nahezu lastunabhängig betrachtet werden.

Tabelle 6.10: Tabellarische Zusammenfassung der durch Vickerseindrücke bei einer Eindrucks-
last von 2000 g errechneten Härtewerte für verschiedene γ -Sialonproben. Die in Klammern
angegebenen Werte entsprechen der größten Abweichung vom arithmetischen Mittel.

Probe	Substitutionsgehalt z	gemittelter Härtewert HV 2/10	HV [GPa]
H 2532	1,0	2524 (± 180)	24,7 ($\pm 1,7$)
H 2534	1,1	2744 (± 55) [†]	26,9 ($\pm 0,5$) [†]
H 2643	2,0	2178 (± 157)	21,4 ($\pm 1,5$)
H 2283	2,1	2094 (± 152)	20,5 ($\pm 1,5$)

[†] Die Werte für die Probe H 2534 weisen eine geringere Streuung auf als die Werte der anderen Proben. Die geringe Streuung liegt darin begründet, dass an dieser Probe nur wenige Eindrücke aufgebracht werden konnten.

Die erhaltenen Daten sind in hervorragender Übereinstimmung mit den Daten, die bisher publiziert wurden. Dabei gibt es eine Ausnahme: Probe H 2534. Zum Zeitpunkt der Härtemessung war von dieser Probe nur ein kleines Bruchstück verfügbar. Zwar konnten jeweils drei Eindrücke für die Lasten 300, 500, 1000 sowie 2000 g erstellt werden, allerdings war es dabei gerade eben möglich, die Abstände gemäß der DIN-Vorgaben einzuhalten. Die Probe wies in etwa die Form eines Kreissektors auf und ihr äußerer Rand bestand aus kubischem BN (vgl. Abb 6.37). Der Volumenanteil des Bornitrids war größer als derjenige des Spinell-Sialons. Die eigentlich zu hohen Härtewerte können somit zum einen durch eine schlechte statistische Basis (wenige Messungen) und zum anderen mit möglichen Druckspannungen, welche durch das umgebende Material (c-BN) auf das Spinell-Sialon gewirkt haben könnten, erklärt werden. Weiterhin sollte nicht außer acht gelassen werden, dass zwar die Proben H 2532 und H 2534 nahezu phasenrein vorlagen, dies jedoch für die anderen beiden Proben nicht der Fall war. Letztere wiesen lediglich einen Phasenanteil von ca. 30% (an γ -Sialon) auf. Der restliche Anteil waren α -Al₂O₃ und β -Si₃N₄, welche beide weniger hart als γ -Sialon sind. Damit lässt sich auch der starke Härteabfall zu hohen Substitutionswerten begründen.

Zu jeder Probe wurden weiterhin drei Knoopindrücke mit der größten Last (2000 g) eingebracht. Bei harten, spröden Keramiken wird die lange Eindruckdiagonale – aufgrund von Materialausbrüchen an den Kanten und insbesondere den Enden des Eindrucks – grundsätzlich zu groß bemessen. Deshalb sind die Härtewerte, die über den Knoopindruck gewonnen werden,

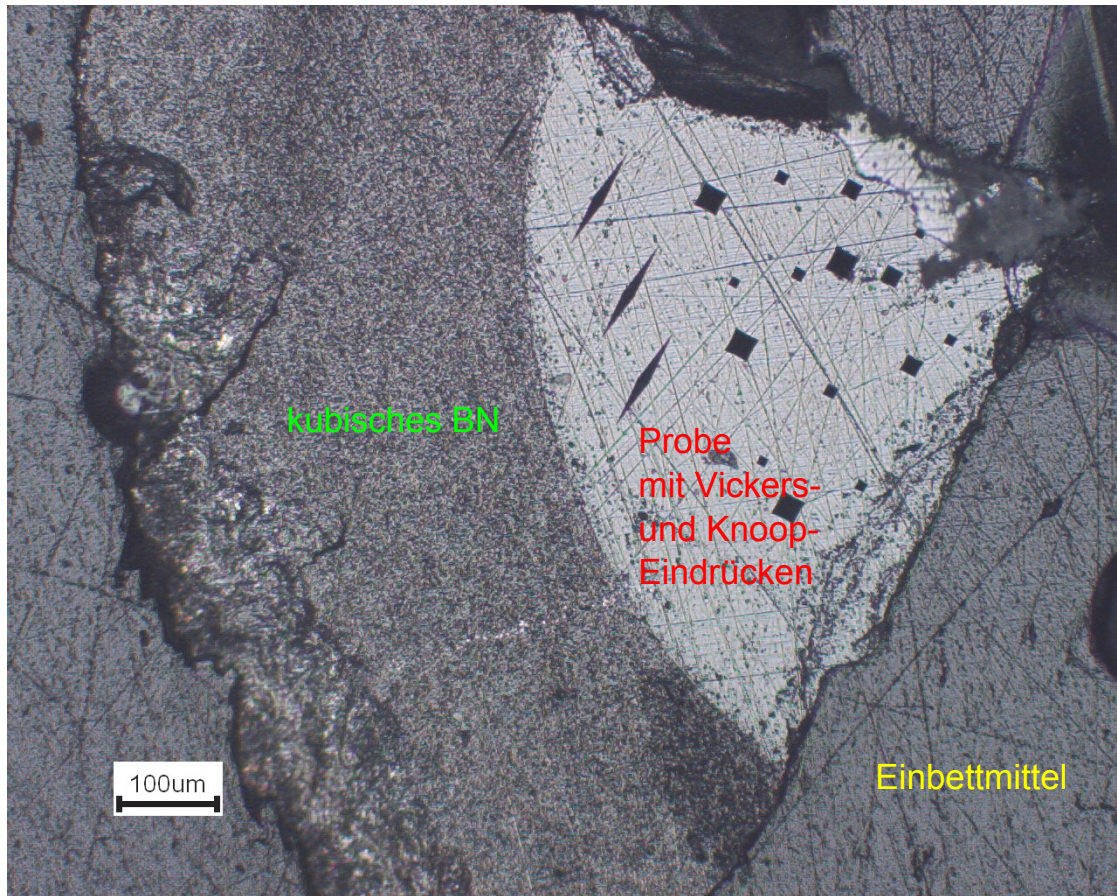


Abbildung 6.37: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probenoberfläche der Probe H 2534.

verglichen mit denen, die über das Vickerseindruckverfahren ermittelt werden, kleiner. Obwohl zur Bestimmung der Knoophärte eigentlich nur die längere Eindruckdiagonale vermessen werden muss (vgl. Abschnitt 2.1.5 auf Seite 17), wurde ebenso die kleinere Eindruckdiagonale vermessen, denn aus dem Verhältnis der Eindruckdiagonalen kann auf den elastischen Anteil bei der Verformung des Materials durch den Indenter geschlossen werden. Der Elastizitätsmodul lässt sich nun über folgende Gleichung bestimmen:

$$\frac{b'}{a'} \approx \frac{b}{a} = \frac{b_{ideal}}{a_{ideal}} - \alpha \cdot \frac{H}{E} \quad (6.8)$$

Bei dieser Näherung wird angenommen, dass $a' \approx a$ – also die (elastische) Erholung der längeren Diagonalen vernachlässigbar ist. Weiterhin ist das Verhältnis des Indenters mit $\frac{b_{ideal}}{a_{ideal}} = \frac{1}{7,11}$ gegeben und das Verhältnis $\frac{H}{E}$ soll kleiner sein als 0,1. Marshall *et al.*^[136] bestimmten diese Werte für einige Materialien und legten dann eine Ausgleichsgerade durch

die Daten, die bei einem Verhältnis von $\frac{H}{E} = 0$ den idealen Wert $\frac{1}{7,11}$ annimmt. Die Steigung dieser Ausgleichsgeraden findet sich als Faktor $\alpha = 0,45$ in der Gleichung wieder. Auf diese Art kann ein Material mit nur zwei Eindrücken (einem Knoop- und einem Vickerseindruck) hinsichtlich seiner Härte H , seines Elastizitätsmoduls E und seiner Bruchzähigkeit K_{Ic} ²⁰ charakterisiert werden – all dies mit minimalen Anforderungen an die räumliche Ausdehnung des Prüfkörpers. Weil durch Kompressibilitätsmessung der Kompressionsmodul K bekannt ist – und somit zwei elastische Konstanten bekannt sind – können über Gleichung 2.15 (Seite 22 in Abschnitt 2.2.2) außerdem Schubmodul G und Querkontraktionszahl ν berechnet werden.

Tabelle 6.11: Tabellarische Zusammenfassung der durch Knoop eindrücke bei einer Eindruckslast von 2000 g errechneten Härtewerte für verschiedene γ -Sialonproben und die über Gleichung 6.8 berechneten E-Moduln. Die in Klammern angegebenen Werte entsprechen der größten Abweichung vom arithmetischen Mittel.

Probe	Substitutionsgehalt z	gemittelter Härtewert H_K	H_K [GPa]	E-Modul [GPa]
H 2532	1,0	1752 (± 145)	17,2 ($\pm 1,4$)	212 (± 52)
H 2534	1,1	2275 (± 52) [†]	22,3 ($\pm 0,6$) [†]	280 (± 31)
H 2643	2,0	1850 (± 60)	17,8 ($\pm 0,9$)	228 (± 12)
H 2283	2,1	1792 (± 151)	17,6 ($\pm 1,5$)	222 (± 24)

Grundsätzlich ist ein ähnlicher Verlauf der Härtewerte und somit auch des E-Moduls mit steigendem Substitutionsgehalt zu beobachten, wie schon zuvor bei den Vickerseindrücken. Je mehr Al/O „hinzudotiert“ wird, desto weicher wird das Material. Auch hier sind wieder die Werte für die Probe H 2534 insofern augenfällig, als dass sie deutlich höher sind als die übrigen.

Die elastischen Konstanten können an dieser Stelle nicht zusammensetzungsabhängig beschrieben werden, da lediglich zu einer Zusammensetzung ($x = 2,1$) Kompressibilitätsdaten vorliegen. Mit einem gemittelten Wert von $K = 170$ GPa ergibt sich die Querkontraktionszahl $\nu \sim 0,28$ und der Schubmodul zu $G = 86$ GPa.

²⁰Gelingt es bei einem Vickerseindruck, das komplette Rissystem zu vermessen, so kann darüber auch die Bruchzähigkeit K_{Ic} ermittelt werden.

6.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Eine Zielsetzung bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen war es, Hinweise darauf zu finden, wie die Umwandlung β -Sialon \rightarrow γ -Sialon stattfindet. Dabei sollten z. B. nebeneinander vorliegende Körner mit beiden Phasen gefunden und dann mögliche Orientierungsbeziehungen der Phasen zueinander analysiert werden. Trotz intensiver Suche konnte solch ein Bereich nicht gefunden werden. Die für Spinell-Sialon typischen Beugungsmuster konnten oft beobachtet werden. Die Ausmessung und Analyse der Beugungsbilder verifizierte sowohl die Größenordnung der Gitterkonstante als auch die Spinell-Raumgruppe ($Fd\bar{3}m$) eindeutig (vgl. Abb. 6.38a und 6.38b).

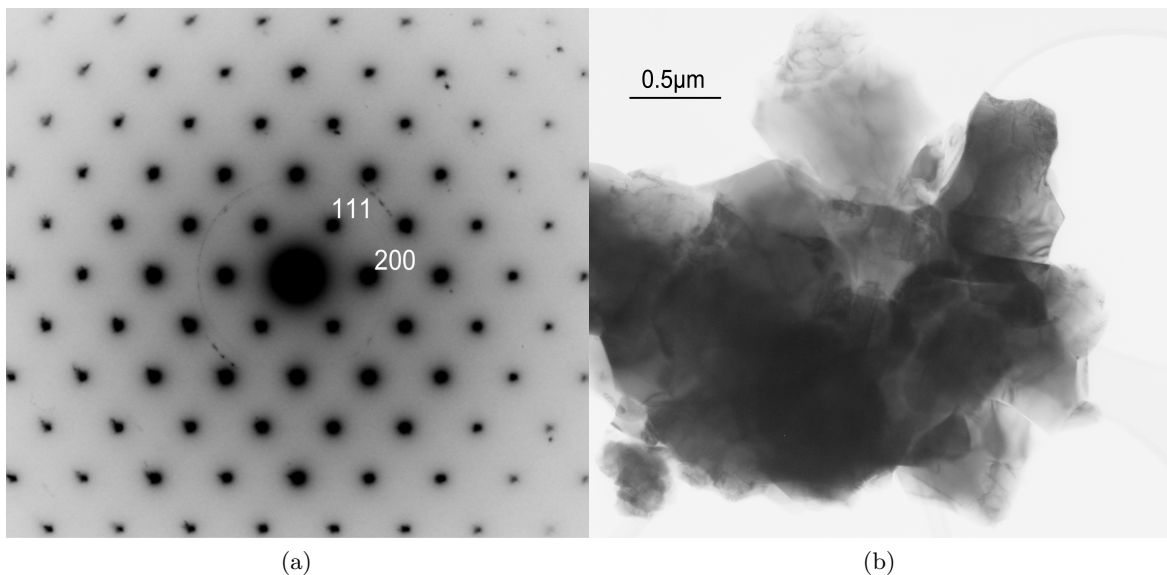


Abbildung 6.38: (a) Beugungsaufnahme eines großen Spinell-Sialon-Kristallits entlang der Zonenachse [110]. Die Orientierung wurde während des Experiments mittels des Programms PIEP verifiziert. (b) Direkte Abbildung zur vorherigen Beugungsaufnahme (240.000-fache Vergrößerung).

Um die Gegensätze der beiden grundsätzlich verschiedenen Syntheserouten (statische und dynamische Hochdrucksynthese) herauszuarbeiten, wurden auch von Sekine schockwellensynthetisierte Spinell-Sialone präpariert und im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Aufgrund der besseren Vergleichbarkeit war die Kameralänge bei beiden Aufnahmen im Beugungsmodus gleich. Beim Vergleich der Beugungsaufnahmen der beiden Proben (vgl. Abb 6.38a und Abb 6.39a) fällt auf, dass in Letzterem Beugungsringe vorliegen. Bei der Betrachtung der Partikelmorphologie wird klar, dass es sich hierbei um das Analogon zum Fall der Röntgenbeugung handelt. Während im einen Fall ein Kristallit von relativ großen

Dimensionen zur Beugung ausgewählt wurde (Analogie: Einkristallbeugung), befand sich im anderem Fall ein nanokristallines Pulver (Kristallitgröße: einige 10 nm) mit sehr vielen kleinen Kristalliten in Beugungsbedingung (Analogie: Pulverbeugung). Die Indizierung der Beugungsringe aus Abbildung 6.39a stimmt hervorragend mit den Parametern des Spinell-Sialons überein. In der direkten Abbildung ist die Nanokristallinität des Materials gut erkennbar.

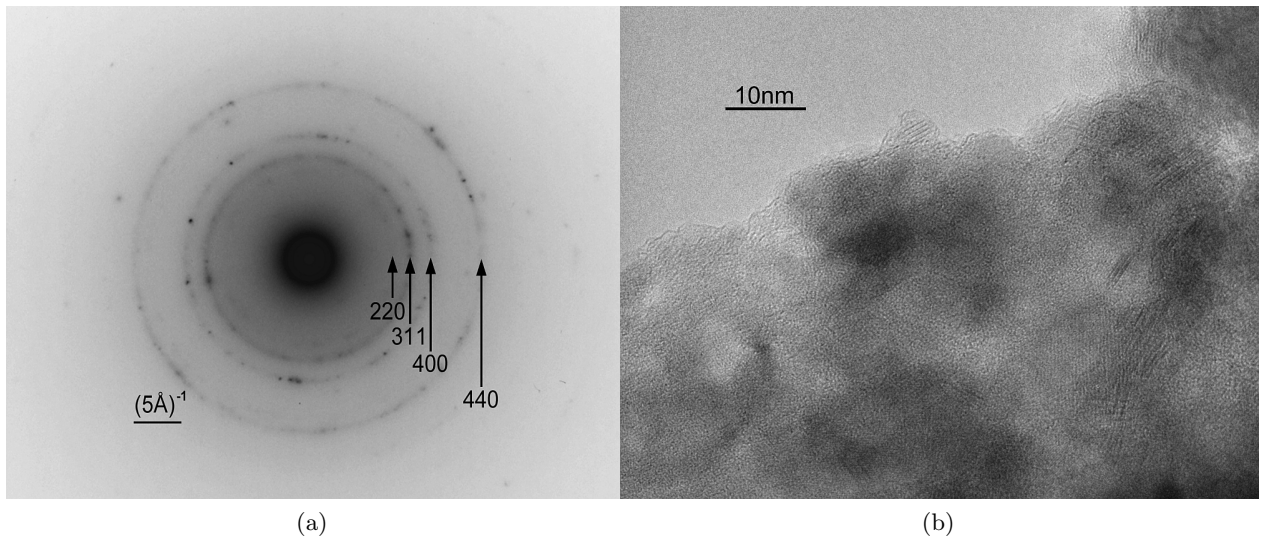


Abbildung 6.39: (a) Beugungsaufnahme von Spinell-Sialon in einem kreisförmigen Bereich mit einem Durchmesser von etwa 750 nm. (b) Direkte Abbildung zur vorherigen Beugungsaufnahme (470.000-fache Vergrößerung).

Während der Untersuchung einer scheinbar phasenreinen Spinell-Sialonprobe²¹ (HP_Sial40_II von Marcus Schwarz, vgl. Abb. 6.38a und 6.38b) wurde ein ungewöhnliches Beugungsmuster entdeckt (vgl. Abb. 6.40). In der Beugungsaufnahme ist auffällig, dass die eine Achse im Vergleich zur anderen ein Vielfaches betragen muss. Diese Tatsache ist ein eindeutiger Hinweis auf einen Sialon-Polytyp²² – für diese Schichtstrukturen sind große Gitterkonstanten ($\sim 23\text{--}71\text{ \AA}$, vgl. Tab. 6.12) senkrecht zu den Schichten charakteristisch.

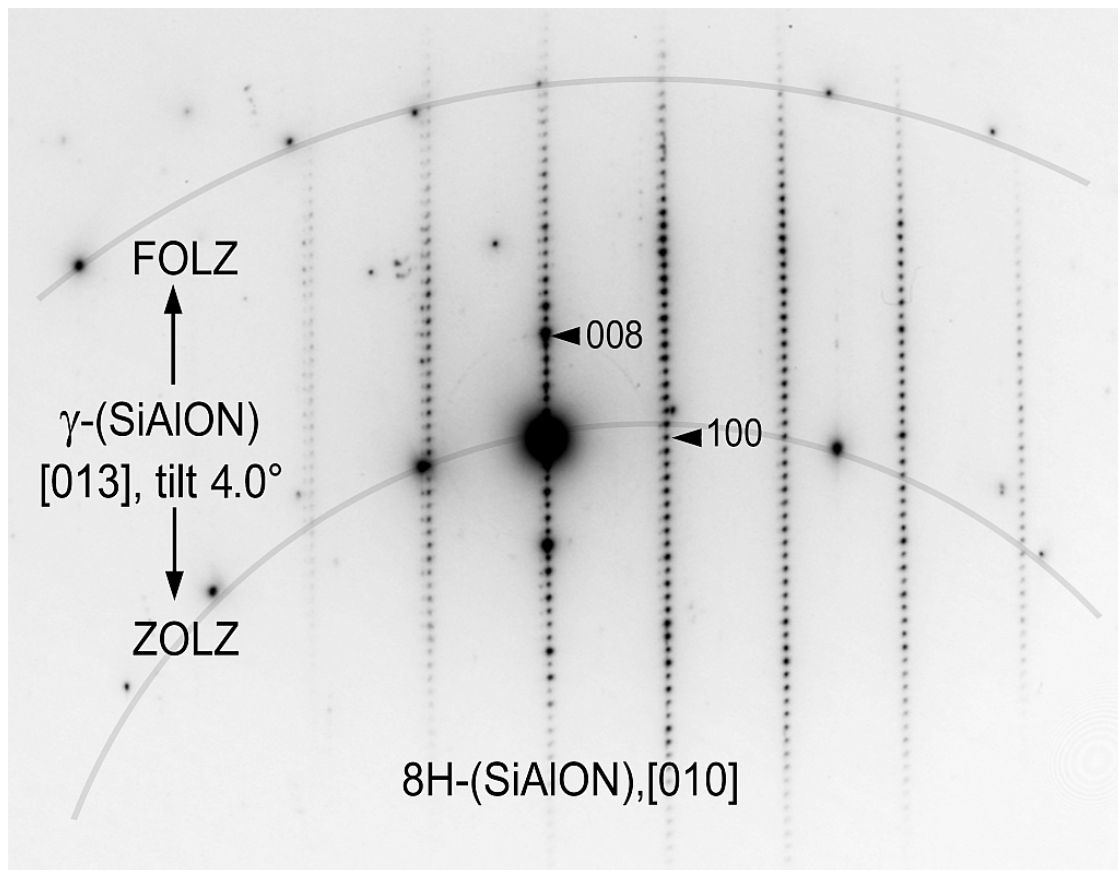


Abbildung 6.40: Beugungsaufnahme vom 8H-Polytyp entlang der Zonenachse [010]. Die Reflexe 008 und 100 sind mit Pfeilen markiert. Zur Verdeutlichung sind die Radien der nullten (ZOLZ: *zero order Laue zone*) und ersten Laue-Zone (FOLZ: *first order Laue zone*) des gegenüber der Zonenachse [013] um etwa 4° verkippten Spinell-Sialon-Kristallits eingezeichnet und entsprechend gekennzeichnet.

Durch die Vermessung der Beugungsreflexe konnte in diesem Fall der 8H-Polytyp identifiziert werden; die Blickrichtung verläuft entlang der Zonenachse [010]. Im Beugungsbild ist weiterhin zu erkennen, dass neben dem Polytyp noch eine weitere Phase Beugungsreflexe

²¹Im Röntgenbeugungsexperiment erscheinen keine Reflexe, die nicht dem Spinell-Sialon zuzuordnen sind.

²²Dass die Elemente Si, Al, O und N an der entsprechenden Probenstelle vorkommen, konnte mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX: *energy dispersive X-ray spectroscopy*) gezeigt werden.

liefert. Die kreisförmige Anordnung der Reflexe deutet auf eine Verkipfung dieses Kristallits in Relation zu dem (8H)-Polytyp hin. Durch die Auswertung der zusätzlich auftretenden Beugungsreflexe wurde der zweite Kristallit als γ -Sialon mit einer Orientierung nahe an [013] erkannt. Der Abstand der Radien der Laue-Zonen liefert eine zusätzliche Information über den Kippwinkel der Zonenachse. Aufgrund der Orientierung der beiden Kristallite zueinander kann eine gesetzmäßige Verwachsung dieser beiden Kristallite ausgeschlossen werden. Die Abbildung der selben Stelle (vgl. Abb. 6.41) zeigt ein geordnetes und kristallines Material; bei höherer Vergrößerung kann sogenannter Netzebenenkontrast beobachtet werden, aus dem die Schichtsequenz bestimmt werden kann (dickere, helle Linien in der Abbildung).

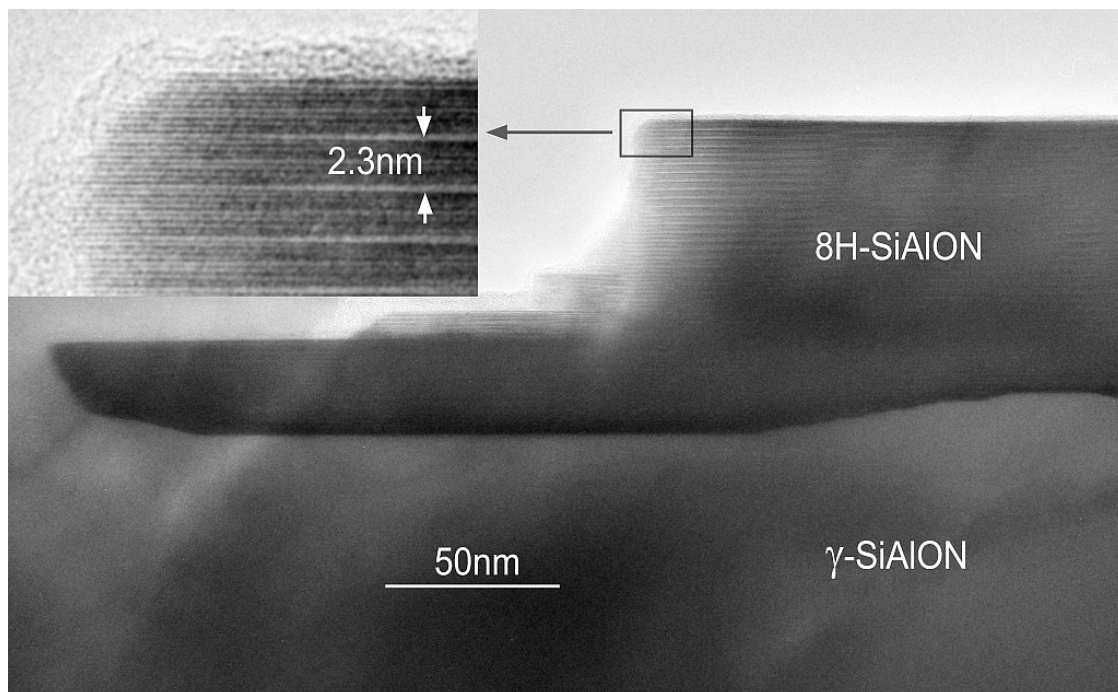


Abbildung 6.41: 240.000-fache Vergrößerung der selben Stelle wie die vorherige Beugungsaufnahme.

Dadurch konnte die Periode dieser Schichtstruktur zu 2,3 nm bestimmt werden. Während dieser und andere Polymorphe (vgl. Abschnitt 3.3 auf Seite 62) im β -Sialon häufig zu beobachten sind, ist dies wohl der erste Nachweis von einem Sialon-Polymorph in der Hochdruckphase γ -Sialon. Es sind wenige Publikationen erschienen, die Sialon-Polymorphe zum Thema hatten. Durch Untersuchungen von Thompson *et al.*^[137] sind jedoch zumindest die Gitterkonstanten der sechs vorkommenden Polymorphe bekannt (vgl. Tab. 6.12). Polymorphe Strukturen sind Schichtstrukturen, die über einen engen Konzentrationsbereich nahezu gleiche chemische Zusammensetzung aufweisen und sich nur durch die Abfolge der Schichten unterscheiden

– d. h. alle Polymorphe eines Systems weisen identische strukturelle „Baueinheiten“ auf. Bei Polymorphen wird die Anzahl der Schichten, bei der sich die Struktur (in c-Richtung) wiederholt, durch den l-Wert des ersten starken 00l-Reflexes ermittelt – gleichermaßen entspricht dieser Wert dann dem Zahlenwert im Ramsdellsymbol.

Im hexagonalen Kristallsystem $P\ 6_3/mc$ setzt sich die Struktur somit aus zwei identischen Struktureinheiten zusammen, die durch die 6_3 -Schraubenachse entlang der c-Achse symmetrieverknüpft sind. Im rhomboedrischen Kristallsystem $R\ \bar{3}m$ entstehen durch die Drehinversionsachse $\bar{3}$ entsprechend drei Struktureinheiten, die durch Symmetrieeoperatoren miteinander verknüpft sind. Dadurch ergibt sich im hexagonalen Kristallsystem der Faktor 2 für die Gesamtzahl an Schichten, bis sich die Schichtabfolge wiederholt; für das rhomboedrische System gilt der Faktor 3. Wird also der Wert n aus Tabelle 6.12 mit dem Faktor für das entsprechende Kristallsystem multipliziert, ergibt sich die Gesamtanzahl an Schichten, nach denen es zu einer Wiederholung der Schichtabfolge kommt.

Tabelle 6.12: Dimensionen der Einheitszellen aller Sialon-Polymorphe. Neben dem Ramsdellsymbol (H: hexagonal, R: rhomboedrisch) ist das Verhältnis M:X (Sialonpolymorphe weisen Zusammensetzungen von M_mX_{m+1} auf, mit M= Al,Si und X= N,O), also das Kation-zu-Anion-Verhältnis, aufgeführt. Der Wert n kennzeichnet die Anzahl der Schichten pro Struktureinheit und c/n stellt den mittleren Schichtabstand dar. Tabelle aus^[137].

Polytyp	M : X	n	a_0 [Å]	c_0 [Å]	c/n
8H	4 : 5	4	2,988	23,02	2,878
15R	5 : 6	5	3,010	41,81	2,787
12H	6 : 7	6	3,029	32,91	2,743
21R	7 : 8	7	3,048	57,19	2,723
27R	9 : 10	9	3,059	71,98	2,666
$2H^\delta$	11 : 12	11	3,079	5,30	2,650
2H	1 : 1	1	3,114	4,99	2,493

Entwicklung eines Strukturmodells für den (8H)-Polytyp

Nachdem der (8H)-Polymorph nachgewiesen werden konnte, wurde versucht, ein Strukturmodell zu entwickeln, mit welchem diese Phase auch in den Röntgendiffraktogrammen adäquat beschrieben werden kann. In der ICSD-Datenbank sind keine Einträge für Sialon-Polymorphe vertreten, gleiches gilt für den isostrukturellen „nächsten Verwandten“ AlN. Als Ausgangspunkt

zur Entwicklung eines eigenen Strukturmodells wurde Wurtzit (β -ZnS) ausgewählt, weil auch dieses die Raumgruppe $P 6_3 m c$ aufweist und die gleichen Polytypen ausbildet wie Sialon.

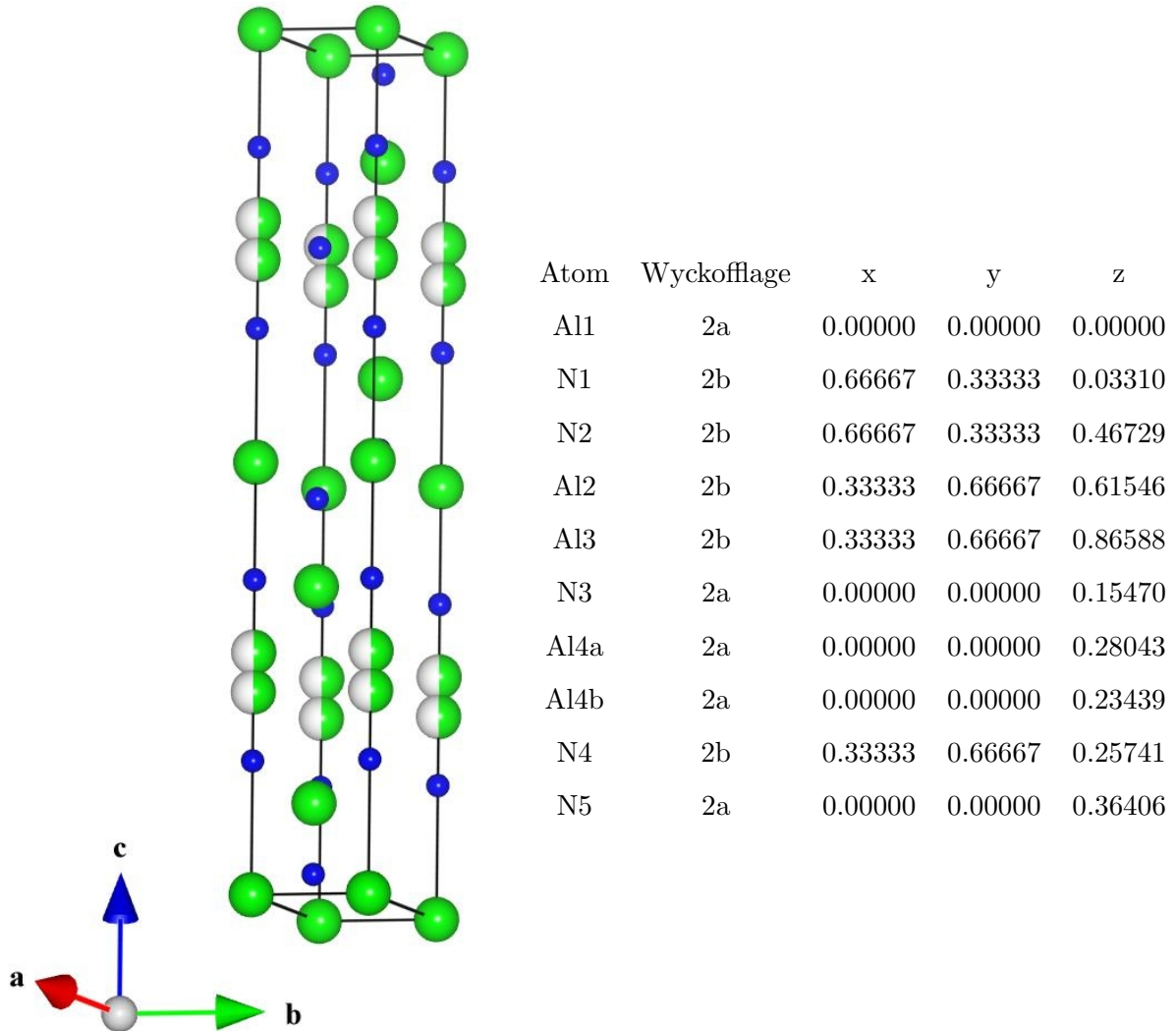


Abbildung 6.42: Links: Abbildung der Einheitszelle des (8H)-Sialonpolymorphs. Die blauen Kugeln repräsentieren in dieser Darstellung die Anionen (Sauerstoff und Stickstoff) und die grünen Kugeln stellen Kationen (Silicium und Sauerstoff) dar. Rechts: Tabellarische Zusammenfassung der durch die im Text beschriebene Prozedur erhaltenen Atompositionen.

Anhand dieses Startmodells konnte unter Verwendung der durch die TEM-Untersuchungen erhaltenen Gitterparameter per *profile matching*²³ eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten gefunden werden. Beim Übergang zur Rietveldverfeinerung konnten jedoch lediglich die Reflexpositionen befriedigend abgebildet werden, nicht jedoch die Intensitäten.

²³Im Gegensatz zur Rietveldverfeinerung wird im Modus *profile matching* die Intensität jedes einzelnen Reflexes als unabhängig betrachtet und optimiert.

Das Modell wurde daraufhin in Zusammenarbeit mit PD Helmut Ehrenberg mittels einer Elektronendichtedifferenzanalyse so lange optimiert, bis sich damit auch die Intensitäten gut nachbilden ließen. Das Ergebnis dieser Arbeit ist in Abb. 6.42 abgebildet und auch in tabellarischer Form zusammengefasst. Sowohl in der Darstellung als auch im Modell wird nicht zwischen Aluminium und Silicium (und ebenso wenig zwischen Sauerstoff und Stickstoff) unterschieden. Die Elektronendichten (bzw. deren Streuvermögen) der jeweils im Periodensystem der Elemente benachbarten Elemente unterscheiden sich zu wenig voneinander, um diese auftrennen zu können.

Das resultierende Strukturmodell wurde für diverse Rietveldverfeinerungen verwendet, wodurch die Güteparameter der Anpassung erheblich verbessert werden konnten. Dabei wurde festgestellt, dass in den untersuchten Proben fast ausschließlich dieser Polytyp vorkommt. Aus diesem Grund wurden keine Strukturmodelle für die anderen Sialonpolymorphe entwickelt. Für die wenigen anderen Fälle wurde mit unfertigen Strukturmodellen gerechnet, die zwar die Reflexpositionen (aufgrund der richtigen Gitterparameter) widerspiegeln, nicht jedoch die Intensitäten.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Neben der abbildenden Funktion stehen im (Transmissions-)Elektronenmikroskop auch weitere Analyseverfahren zur Verfügung. So kann beispielsweise die von der Probe emittierte charakteristische Röntgenstrahlung analysiert werden. Dies ermöglicht eine qualitative chemische Analyse des aktuell untersuchten Probenvolumens (nahezu) simultan zur Abbildungs- bzw. Beugungsfunktion. D. h. vor oder nach der Untersuchung eines bestimmten Probenteils kann das EDX-Signal verwendet werden, um zu verifizieren, dass der analysierte Probenteil auch chemisch dem entspricht, was erwartet wird. So kann zum Beispiel durch den Nachweis von Silicium und Sauerstoff ausgeschlossen werden, dass ein vermeintlicher Sialon-Polymorph in Wirklichkeit ein AlN-Polymorph ist. Unter geeigneten Voraussetzungen²⁴ kann die entsprechende Information sogar zur Quantifizierung genutzt werden. Nach einigen Voruntersuchungen (kombinierte Abbildungen/Beugungsbilder im TEM mit EDX-Spektren) stellte sich rasch heraus, dass der Werkstoff Sialon mit Analysemethoden, die über große Volumen mitteln (z. B. XRD) zwar homogen wirkt, dies jedoch nicht mehr der Fall ist, wenn sehr kleine Probenvolumina untersucht werden (z. B. TEM). So wurden in einer Probe zwei benachbarte Körner hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mittels EDX untersucht und dabei herausgefunden, dass es zu drastischen Abweichungen im Al:Si-Verhältnis kommen kann (vgl. Abb. 6.43a und 6.43b).

²⁴Um EDX als quantitative Analysemethode zu verwenden, muss eine Serie von Standards vorhanden sein, also Proben mit genau bekannter chemischer Zusammensetzung.

Diese Messungen waren zwar nicht kalibriert, d. h. es konnte keine quantitative Aussage getroffen werden. Jedoch ist aus den Spektren sofort ersichtlich, dass die Proben für eine Verifikation der Zusammensetzung mittels EDX zu inhomogen sind.

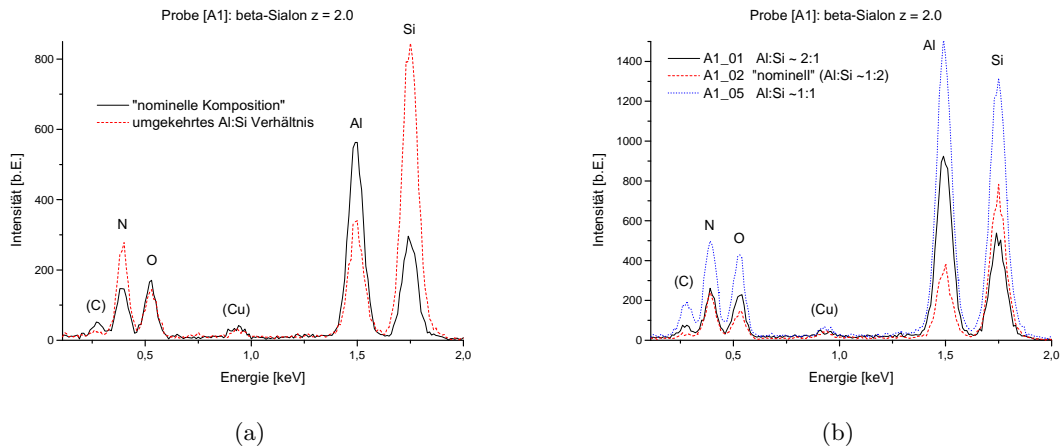


Abbildung 6.43: (a) EDX-Spektrum zweier benachbarter Körner. (b) Umgekehrte Al:Si-Verhältnisse im EDX-Spektrum der gleichen Probe an drei verschiedenen Stellen.

Weiterhin wurde nach einer alternativen Möglichkeit gesucht, die Zusammensetzung zu untersuchen. Dafür sollte ursprünglich die Elektronenverlustspektroskopie eingesetzt werden. Nach den Ergebnissen der EDX-Messungen wurde dieser Plan verworfen. Anstelle dessen wurde versucht, die Nahkantenstruktur von Aluminium und Silicium dazu zu verwenden, das Verhältnis von (jeweils) oktaedrisch zu tetraedrisch koordiniertem Kation zu bestimmen. Erste Testmessungen ergaben jedoch, dass die Energieauflösung dafür nicht ausreicht.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass der thermische Expansionskoeffizient von Spinell-Sialon geringfügig oberhalb des Wertes für $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ und unterhalb desjenigen für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($6\text{-}9\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ im Temperaturbereich $20\text{-}850^\circ\text{C}$ ^[138]) rangiert. Die Veröffentlichungen^[102–104] zu dem Endglied der Mischungsreihe $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4 - \gamma\text{-Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{4-x}$ nutzen verschieden viele Terme zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten, außerdem werden in diesen Publikationen unterschiedliche Temperaturbereiche untersucht. Die dabei festgestellten Werte des Ausdehnungskoeffizienten rangieren von $3\text{-}8\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ (im Temperaturbereich von $300\text{-}1000\text{ K}$). Im Vergleich dazu zeigt Spinell-Sialon Hochtemperatur- und Oxidationsbeständigkeit und einen linearen thermischen Expansionskoeffizienten von $5,5\text{-}8\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ im Temperaturbereich $20\text{-}1220^\circ\text{C}$ sowie eine über den Zeitraum der Messungen aufgetretene Metastabilität bei hohen Temperaturen. Folglich ist es möglich Spinell-Sialon als Werkstoff in Bereichen einzusetzen, in denen z. B. reine Siliciumnitridkeramiken aufgrund geringerer Oxidationsbeständigkeit bei erhöhten Temperaturen unterlegen sind.

Mit einer Kombination aus Vickers- und Knoopindrücken sowie einer Messung der Kompressibilität konnten mechanische Eigenschaften nachgewiesen werden, die zum Anwendungsprofil eines hochtemperatur- und oxidationsbeständigen Werkstoffs passen. So konnte die lastunabhängige Vickershärte in Abhängigkeit der Zusammensetzung zu $20\text{-}25(27)\text{ GPa}$ bestimmt werden. Diese Werte stimmen sowohl mit bisher publizierten Werten überein ($18\text{-}25\text{ GPa}$ ^[81]), weiterhin sind sie geringer als jene Werte des (theoretisch) härtesten Endglieds $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($27,8\text{ GPa}$ ^[81]). Aus der Vermessung des remanenten Knoopindrucks wurde der Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zu $210\text{-}280\text{ GPa}$ abgeschätzt. Diese Werte stimmen überein mit theoretischen Vorhersagen (257 GPa ^[92]) und können nicht mit anderen Messungen verglichen werden, weil bisher keine Werte für Spinell-Sialon dokumentiert wurden.

Die Werte des Elastizitätsmoduls wurden verwendet, um in Kombination mit dem Kompressionsmodul die weiteren elastischen Konstanten des Materials zu berechnen. Diese gelten jedoch nur für die Zusammensetzung mit der die Messung der Kompressibilität durchgeführt wurde ($x = 2,1$). Mit dem gemittelten Kompressionsmodul $K = 170$ GPa ergeben sich der Schubmodul zu $G = 86$ GPa und die Querkontraktionszahl $\nu \sim 0,28$. Auch diese elastischen Konstanten sind für Spinell-Sialon bisher nicht publiziert worden und können daher lediglich mit theoretischen Berechnungen verglichen werden ($G = 96$ GPa und $\nu = 0,33$ ^[92]).

Desweiteren konnten folgende Zusammenhänge hergestellt werden, die eine vollständige Umwandlung von β - in γ -Sialon begünstigen:

- Substitutionsgehalt z des Ausgangsmaterials β -Sialon: Je niedriger dieser ist, desto wahrscheinlicher ist eine phasenreine und vollständige Umwandlung in die Hochdruckphase.
- Dichte des Ausgangsmaterials: Die Umwandlung dichtgesinterter β -Sialonproben findet mit einer höheren Wahrscheinlichkeit und größeren Ausbeute statt als die Umwandlung pulverisierter Proben.
- Volumen des Aufbaus: Die Verwendung größerer Mengen an Ausgangsmaterial, z. B. durch einen gestuften oder einen größeren Aufbau, führten nicht zu einem größeren Volumen an umgewandelter Probe. Der Grund dafür ist vermutlich der auftretende Druck- und Temperaturgradient, der bei asymmetrischen und größeren Aufbauten grundsätzlich größer ist.
- Druck, Temperatur und Heizdauer: Eine vollständige Umwandlung in die Hochdruckphase ist erst ab Drücken $p \geq 13$ GPa und Temperaturen von $T \sim 1800^\circ\text{C}$ zu erwarten. Auch eine rapide Aufheizung auf die Maximaltemperatur und eine Haltezeit von ca. 2-3 Minuten sowie eine unmittelbar folgende Abschreckung gewährleisten eine hohe Ausbeute an Spinell-Sialon.

Weiterhin konnte die elektronische Struktur von β - und γ -Sialon nahe der Fermikante anhand von NEXAFS- und SXFS-Messungen erfasst werden. Anhand der erhobenen Daten konnte die elektronische Bandlücke von β -Sialon in Abhängigkeit von der Zusammensetzung auf Werte von $E_g = 4,8\text{-}5,3\text{ eV}$ abgeschätzt werden. Die entsprechenden Werte für γ -Sialon rangieren mit $E_g = 4,6\text{-}5,2\text{ eV}$ lediglich knapp darunter. Die Werte für β -Sialon können lediglich mit verschiedenen Werten verglichen werden, die zu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ vorliegen ($4,0\text{-}5,5\text{ eV}^{[130]}$) sowie mit theoretischen Werten ($3,7\text{-}4,1\text{ eV}^{[127\text{--}129,131]}$). Gleiches gilt für die ermittelten Werte für die elektronische Bandlücke des $\gamma\text{-Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{4-x}$: es ist lediglich ein experimentell bestimmter Wert für $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ bekannt ($4,85\text{ eV}^{[124]}$), sowie einige theoretisch errechnete ($2,29\text{-}3,24\text{ eV}^{[132]}$ bzw. $3\text{-}4\text{ eV}^{[92]}$). Die Zuordnung der elektronischen Zustände zu bestimmten NEXAFS- bzw. SXFS-Signalen kann erfolgen, wenn die Dichtefunktionaltheorierechnungen abgeschlossen wurden. Die notwendigen (geringfügigen) Korrekturen (z. B. *core hole shift* und *non-equivalent site-splitting*) an den Werten ergeben sich ebenfalls erst aus den entsprechenden Rechnungen.

Um letztlich die Struktur von β - und insbesondere von γ -Sialon zu bestimmen (also die exakte Verteilung der Kationen und Anionen auf ihren Wyckofflagen), müssten einige Multi-Anvil-Experimente mit genau gleichen Prozessparametern durchgeführt werden. Nach der Präparation und der Verifikation der Phasenreinheit (sowie der Annahme es handele sich um homogenes Material) stünde dann nämlich genug Material zur Verfügung, um daran Neutronenbeugungsmessungen durchzuführen. Im Gegensatz zum Röntgenfall, in dem die Strukturfaktoren der betreffenden Elemente (also entweder Kationen oder Anionen) zu nahe beieinander liegen um diese unterscheiden zu können, weisen die Streulängen der Anionen- bzw. Kationenpaare hinreichende Abweichungen zur Unterscheidung auf.

Zwar konnte die Messung der Kompressibilität für den Bereich bis $\sim 10\text{ GPa}$ ausgewertet werden und liefert diesbezüglich auch einen Wert für den Kompressionsmodul, jedoch kann das Verhalten des Materials im Bereich von $10\text{-}30\text{ GPa}$ nur dahingehend interpretiert werden, dass eine Phasenumwandlung bzw. ein Ordnungsphänomen stattfindet. Die Natur dieser Phasenumwandlung bleibt durch das geringe Auflösungsvermögen der Laborausüstung allerdings verborgen. Daher wäre eine Wiederholung dieser Kompressibilitätsmessung zur Aufklärung der Vorgänge in diesem Druckbereich an einem Synchrotron mit hohem Photonenfluß sowie einer *beamline* mit der Möglichkeit in einer Diamantstempelzelle zu messen erforderlich.

Kapitel 8

Anhang

8.1 Allgemeines Hookesches Gesetz

Ist kein eindimensionaler Spannungszustand mehr gegeben, so muss ein allgemeinerer Ansatz zur Beschreibung elastischen Verhaltens gewählt werden. Dieser betrachtet ein kleines; würfelförmiges Volumenelement in einem Festkörper (vgl. Abb. 8.1). Die in diesem Volumenelement angreifenden Kräfte können – als vektorielle Größen – in ihre senkrechten und parallelen Anteile zerlegt werden. Pro Fläche¹ treten so eine Normalspannung und zwei Schubspannungen auf. Dadurch wird der Spannungszustand des betreffenden Volumenelements durch neun Komponenten beschrieben, die den Spannungstensor σ bilden:

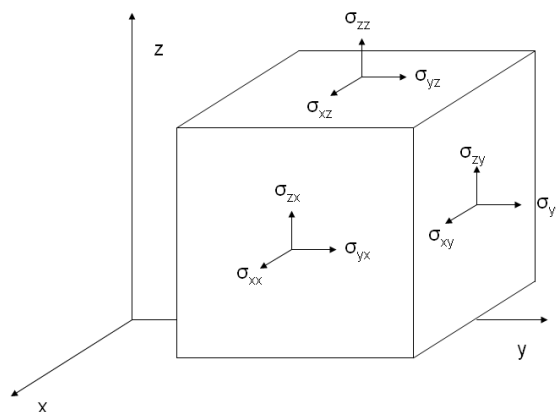


Abbildung 8.1: Veranschaulichung der verschiedenen Komponenten des Spannungstensors an einem würfelförmigen Volumenelement.

¹Die Kräfte an der gegenüberliegenden Fläche sind betragsmäßig gleich.

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (8.1)$$

Die Diagonalelemente entsprechen dabei den drei Normalspannungen σ_{xx}, σ_{yy} und σ_{zz} . Die restlichen Komponenten stellen die sechs auftretenden Schubspannungen dar. Damit der Spannungszustand unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems ist, muss gelten, dass sich der Spannungstensor eines neuen – rotierten – Bezugssystems σ_{neu} aus dem Spannungstensor des vorherigen Bezugssystems σ durch die Anwendung der Rotationsmatrix A sowie ihrer Transponierten A^t mit $A_{ji}^t = A_{ij}$ ergibt:

$$\sigma_{neu} = A^t \sigma A \quad (8.2)$$

Weiterhin muss der Spannungstensor symmetrisch sein ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$), da sonst die auf das Volumenelement wirkenden Kräfte nicht im Gleichgewicht wären. Deshalb lässt sich durch geeignete Rotation immer ein Bezugssystem finden, in dem alle Komponenten des Spannungstensors außer den Diagonalelementen null sind. Diese werden dann Hauptspannungen genannt:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{bmatrix} \quad (8.3)$$

Wenn für die Hauptspannungen $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$ gilt, so lässt sich die maximale Schubspannung wie folgt berechnen:

$$\tau_{max} = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_3) \quad (8.4)$$

Analog dazu wird ein Dehnungszustand über den Dehnungstensor ϵ beschrieben:

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (8.5)$$

Hier entsprechen die diagonalen Komponenten ϵ_{xx} , ϵ_{yy} und ϵ_{zz} den Dehnungen. Die übrigen Komponenten ϵ_{xy} , ϵ_{xz} und ϵ_{yz} sind – weil es sich ebenfalls um einen symmetrischen Tensor handelt, also $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$ gilt – Scherungen. Auch hier ist durch Hauptachsentransformation ein Bezugssystem möglich, in dem der Dehnungstensor nur noch durch Diagonalelemente beschrieben wird:

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{bmatrix} \quad (8.6)$$

Wird nun in Gleichung 2.11 Spannung und Dehnung durch den jeweiligen Tensor ersetzt, so ergibt sich die Formulierung des allgemeinen Hookeschen Gesetzes:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (8.7)$$

Die einfache Proportionalitätskonstante E wird dann durch C , den Tensor der elastischen Konstanten, ersetzt. Er ist ein Tensor vierter Stufe mit 81 Elementen ($3^4 = 81$). Aufgrund der Symmetrie von Spannungs- und Dehnungstensor reduziert sich die Zahl der unabhängigen Komponenten jedoch auf 36. Dadurch kann die Tensorgleichung in eine einfachere 6×6 -Matrix

überführt werden. Diese verkürzte Schreibweise wird oft in der Kontinuumsmechanik verwendet und als Voigt-Notation bezeichnet:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} \quad (8.8)$$

Durch Symmetriebedingungen, die das Kristallsystem betreffen, reduziert sich die Anzahl der Elemente weiterhin. So sind zur Beschreibung des niedrigstsymmetrischen (triklinen) Kristallsystems nur noch 21 Komponenten notwendig. Je höher die Kristallsystemsymmetrie des Werkstoffs ist, desto weniger unabhängige Komponenten tauchen in der Gleichung auf.

8.2 Versuchsprotokolle der Multi-Anvil-Synthesen

Im Folgenden werden die wesentlichen Teile der Protokolle aus dem Laborbuch für die entsprechende Presse im Bayerischen Geoinstitut vorgestellt. Diese Eintragungen sind verpflichtend, damit nachvollziehbar bleibt, welcher Benutzer zu welcher Zeit mit welchen Stoffen/Aufbauten an der entsprechenden Presse gearbeitet hat. Da in den Hochdrucklaboratorien des Bayerischen Geoinstituts viele Gastwissenschaftler arbeiten, werden diese Einträge generell in Englisch vorgenommen und werden hier authentisch wiedergegeben. Die Minimalangaben umfassen folgende Größen: Name (+ Organisation), Datum, Versuchsnummer, Druckvorgaben, Art des Aufbaus (vgl. Abb. 2.11 und die Fußnote auf Seite 41), Material sowie ein vollständiges Heizprotokoll, welches Zeit, Temperatur, Leistung (in %), Leistung (in Watt), Spannung (in Volt) sowie etwaige Besonderheiten während der Heizphase umfasst.

Z 404

Zusammensetzung:	$\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ mit $z = 4,2$
Abmessungen:	$\varnothing = 2,1 \text{ mm} / h \sim 5,2 \text{ mm}$
Probe:	drei zusammengesetzte zylindrische Stücke
Kapselmaterial:	h-BN + Pt (als TE-Abschirmung)
Aufbau:	25/15-Aufbau
Heizdauer (gesamt):	52 Minuten
Haltezeit :	15 Minuten

Besonderheiten im Aufbau:

Es waren keine β -Sialonstücke bzw. -bohrkerne² vorhanden, die eine ausreichende Höhe für den modifizierten h-BN-Tiegel aufwiesen. Daher wurden drei Stücke aus dem gleichen Probenstück so zurechtgeschliffen, dass sie zusammengesetzt der erforderlichen Höhe entsprachen. Anstatt eines Al_2O_3 -4-Loch-Rohrs als Thermoelementführung wurde eines aus MgO verwendet. Es wurde kein Pyrophyllitstopfen verwendet. Ziel dieses Experiment war es, ein möglichst großes und phasenreines Stück γ -Sialon zu erhalten. Daher wurde der 25/15-Aufbau gewählt, der das bei diesen Druckbedingungen (ca. 13 GPa) größtmögliche Volumen bietet. Weil der h-BN-Tiegel keinen Deckel hatte – zum TE hin also nicht verschlossen war –, wurden als Abschirmung gegen das TE zwei übereinanderliegende runde Platinplättchen verwendet.

Experimenteller Verlauf:

Die Temperatur wurde langsam stufenweise auf 1895°C erhöht, dann wurde die Halteperiode begonnen. Die Temperatur sank in den nächsten Minuten langsam auf etwa 1885°C ab. Nach sieben Minuten Haltezeit begann die Temperatur schnell anzusteigen – laut Anzeige des TE bis auf 2020°C. Gegen Ende der Halteperiode wurden Spannungsschwankungen am TE festgestellt. Die Heizleistung wurde etwas reduziert, um den Effekt der steigenden Temperatur zu kompensieren. Nach 15-minütiger Haltezeit wurde der Heizstrom dann bei etwa 2040°C abgestellt (*quench*).

²Die kleinen β -Sialonplättchen wurden dazu in Epoxidharz eingegossen und anschließend mit einem Diamanthohlbohrer ausgebohrt.

Time t	Temperature T [°C]	Power P [%]	Power P [W]	Voltage U [V]
15:25	104	6,0	30	18,5
	196	9,6	78	20,0
	399	16,7	177	20,5
	603	22,8	258	21,5
	798	28,5	334	22,5
	999	34,0	405	23,6
15:45	1200	39,2	474	25,0
	1404	43,5	533	26,6
15:50	1599	47,8	590	28,1
	1695	51,2	640	29,1
	1798	55,5	697	30,3
16:00	1849	57,8	727	30,9
16:02	1895 (\Rightarrow hold for ~ 15 min.)	60,4	765	31,2
16:14	2020	60,0	766	33,8 (\Rightarrow unstable !)
16:17	QUENCH !	-	-	-

Tabelle 8.1: Heizprotokoll für die Probe Z 404.

H 2283

Zusammensetzung:	β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} mit $z = 4,2$
Abmessungen:	$\varnothing = 2,1$ mm / $h \sim 3,0$ mm
Probe:	drei zusammengesetzte zylindrische Stücke
Kapselmaterial:	h-BN + Pt (als TE-Abschirmung)
Aufbau:	18/11-Aufbau
Heizdauer (gesamt):	20 Minuten
Haltezeit :	5 Minuten

Besonderheiten im Aufbau:

Mit diesem Experiment sollte geklärt werden, ob der maximal erreichbare Druck des 18/11-Aufbaus (11-12 GPa) für die Umwandlung ausreichen würde. Weil der h-BN-Tiegel keinen Deckel hatte – zum TE hin also nicht verschlossen war –, wurden als Abschirmung gegen das TE zwei übereinanderliegende runde Platinplättchen verwendet.

Experimenteller Verlauf:

Nach einer kurzen Haltezeit bei 1200°C fiel die durch das TE angezeigte Temperatur ähnlich rapide ab wie bei einem *quench*. Da die Werte für Heizspannung und -leistung keine Auffälligkeiten zeigten, musste vom Versagen des TE ausgegangen werden. Anhand der schon aufgenommenen Heizdaten wurde der weitere Heizverlauf mittels linearer Interpolation abgeschätzt. Zunächst wurde die Temperatur fünf Minuten lang gehalten und anschließend der Heizstrom abgeschaltet.

Time t	Temperature T [°C]	Power P [%]	Power P [W]	Voltage U [V]
13:48	74	3,5	25	16,0
	202	7,0	83	17,7
	404	12,0	168	18,0
	606	16,5	244	18,5
	801	20,9	317	19,0
	998	25,2	388	19,5
	1202 ($\Rightarrow T$ drop, loss of contact ?)	29,3	456	20,2
	~ 1600	36,5	576	21,7
	~ 1800	42	668	22,7
14:03	~ 1900 (\Rightarrow hold for ~ 5 min.)	44,5	710	23,2
14:08	QUENCH !	-	-	-

Tabelle 8.2: Heizprotokoll für die Probe H 2283.

Z 455

Zusammensetzung: β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} mit $z = 4,0$

Abmessungen: $\varnothing = 4,0$ mm / $h \sim 4,0$ mm

Probe: Pulver

Kapselmaterial: Zr-Folie

Aufbau: 25/15-Aufbau

Heizdauer (gesamt): ~ 12 Minuten

Haltezeit : ~ 1 Minute

Besonderheiten im Aufbau:

Es handelt sich um den zweiten Versuch, im angestrebten Druckbereich von ca. 13 GPa das maximale Volumen umzuwandeln. Da keins der vorhandenen β -Sialonstücke den Dimensionen

entsprach – alle waren dafür zu klein –, wurden verschiedene Stücke gleicher Zusammensetzung in einem WC-Mörser des Hochdrucklabors pulverisiert und in einer Kapsel aus Zirkonfolie (Chempur® 99,7%, 0,025 mm) vorverdichtet.

Experimenteller Verlauf:

Aufbauten des Typs 25/15 und 25/17 können ausschließlich in der großen 5000 t-Pressen („Zwick“) betrieben werden. Auch wenn die „kleinen Pressen“ nach einigen Versuchen selbstständig durch den Experimentator betrieben werden dürfen, so gilt dies nicht für die große Presse. Bei solchen Experimenten werden größere WC-Kuben verwendet, von denen ein kompletter Satz 8000 € kostet. Wegen dieser hohen Kosten ist bei derartigen Experimenten der Laborleiter zugegen. In diesem Fall wurde der Aufbau durch den angelegten Druck sehr nahe an die Belastungsgrenze der WC-Würfel gebracht. Nach dem sehr schnellen Hochheizen – normalerweise gilt als Richtwert 100°C/min – wollte der Laborleiter keine ausgedehnte Haltezeit der Temperatur zulassen; daher wurde kurz nach Erreichen der angezeigten Temperatur von 1800°C der Heizstrom abgeschaltet.

Time t	Temperature T [°C]	Power P [%]	Power P [W]	Voltage U [V]
18:25	100	6,2	45	18,7
	200	11,7	117	20,5
	800	38,4	471	22,2
	1004	46,2	572	23,1
	1208	53,5	669	24,2
	1314 (⇒ flowing starts !)	56,8	716	24,7
	1530	65,3	827	26,2
	1673	71,1	900	27,1
	1800	?	960	?
	QUENCH !	-	-	-

Tabelle 8.3: Heizprotokoll für die Probe Z 455.

H 2400

Zusammensetzung:	$\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ mit $z = 4,0$
Abmessungen:	$\varnothing = 1,5 \text{ mm} / h \sim 2,8 \text{ mm}$
Probe:	Pulver
Kapselmaterial:	Zr-Folie
Aufbau:	14/8-Aufbau
Heizdauer (gesamt):	11 Minuten
Haltezeit :	~ 1 Minute

Besonderheiten im Aufbau:

Die Probe zu diesem Experiment bestand aus β -Sialonpulver mit $z = 4,0$, welches bei einem Besuch des Hochdrucklabors des Fachgebiets Mineralogie der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main in einem dort vorhandenen B_4C -Mörser zerkleinert wurde. Das erhaltene Pulver wurde in einer Kapsel aus Zirkonfolie vorverdichtet.

Experimenteller Verlauf:

Nach Erreichen einer angezeigten Temperatur von etwa 1830°C wurde der Heizstrom abgeschaltet. Die zusätzliche Spalte im Heizprotokoll *stroke* gibt den Hub des Stempels der hydraulischen Presse an. Dieser nimmt erst dann merkbar zu, wenn das Druckmedium zu fließen beginnt (in diesem Fall setzt das Fließen des Materials deutlich ab ca. 1200°C ein).

Time t	Temperature T [$^\circ\text{C}$]	Power P [%]	Power P [W]	Voltage U [V]	Stroke s [mm]
19:56	95	5,2	38	12,3	11,72
	202	8,3	90	13,3	11,72
	413	13,5	178	14,0	11,72
20:00	601	17,7	249	14,8	11,72
	793	22,1	321	15,2	11,72
	1003	26,5	394	16,1	11,73
	1191	30,6	461	16,8	11,74
20:04	1371	35,0	535	17,5	11,76
	1566	40,0	618	18,5	11,78
	1790	46,3	723	19,5	11,81
20:07	1828	47,7	746	19,8	11,82
	QUENCH !	-	-	-	-

Tabelle 8.4: Heizprotokoll für die Probe H 2400.

H 2401

Zusammensetzung:	$\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ mit $z = 4,2$
Abmessungen:	$\varnothing = 1,2 \text{ mm} / h \sim 2,0 \text{ mm}$
Probe:	zylindrische Massivprobe
Kapselmaterial:	h-BN
Aufbau:	10/5-Aufbau (ohne Thermoelement!)
Heizdauer (gesamt):	-
Haltezeit :	-

Besonderheiten im Aufbau:

Bei diesem Experiment sollte getestet werden, ob sich das gesamte Volumen umwandelt, wenn der Druck auf ca. 15 GPa erhöht wird. Dieses Experiment wurde ohne TE konzipiert, es sollte „blind“ nach einer geeigneten Referenz beheizt werden.

Experimenteller Verlauf:

Nach Erreichen der Halteperiode des Drucks wurde der Heizstrom angeschaltet, jedoch entstand ein Kontaktproblem an einem der Teile des LaCrO_3 -Widerstandsofens. In der Folge konnte die Probe nicht beheizt werden, daher existiert zu diesem Versuch kein Heizprotokoll.

Z 456

Zusammensetzung:	$\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ mit $z = 2,2$
Abmessungen:	$\varnothing = 2,0 \text{ mm} / h \sim 3,5 \text{ mm}$
Probe:	Pulver
Kapselmaterial:	Zr-Folie
Aufbau:	18/11-Aufbau (ohne Thermoelement!)
Heizdauer (gesamt):	10 Minuten
Haltezeit :	~ 1 Minute

Besonderheiten im Aufbau:

Die Probe zu diesem Experiment bestand aus β -Sialonpulver mit $z = 2,2$, welches bei einem Besuch des Hochdrucklabors des Fachgebiets Mineralogie der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main in einem dort vorhandenen B_4C -Mörser zerkleinert wurde. Das erhaltene Pulver wurde in einer Kapsel aus Zirkonfolie vorverdichtet. Dieses Experiment wurde ohne TE konzipiert, es wurde „blind“ nach Referenz Z 404 geheizt.

Experimenteller Verlauf:

Nach Erreichen der Temperatur von 1700°C , wurde der Heizstrom etwa eine Minute später ausgeschaltet.

Time t	Temperature T [$^\circ\text{C}$]	Power P [%]	Power P [W]	Voltage U [V]
15:41	-	5,0	34	17,2
	~ 400	15,7	177	19,6
15:45	~ 600	21,7	260	20,4
	~ 800	27,6	334	21,3
	~ 1000	33,1	405	22,3
	~ 1200	38,2	473	23,3
15:49	~ 1400	42,7	533	24,1
	~ 1600	47,2	590	25,1
15:51	~ 1700	50,8	638	26,0
15:52	QUENCH !	-	-	-

Tabelle 8.5: Heizprotokoll für die Probe Z 456.

H 2532

Zusammensetzung:	$\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ mit $z = 2,0$
Abmessungen:	$\varnothing = 1,7 \text{ mm} / h \sim 3,3 \text{ mm}$
Probe:	Pulver
Kapselmaterial:	Zr-Folie
Aufbau:	14/8-Aufbau
Heizdauer (gesamt):	14 Minuten
Haltezeit :	~ 2 Minuten

Besonderheiten im Aufbau:

Die Probe zu diesem Experiment bestand aus β -Sialonpulver mit $z = 2,0$, welches bei einem Besuch des Hochdrucklabors des Fachgebiets Mineralogie der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main in einem dort vorhandenen B_4C -Mörser zerkleinert wurde. Das erhaltene Pulver wurde in einer Kapsel aus Zirkonfolie vorverdichtet.

Experimenteller Verlauf:

Nach Erreichen von angezeigten 1400°C fiel das TE aus. Es wurde weiter bis zu einer abgeschätzten Temperatur von 1850°C geheizt und der Heizstrom nach zweiminütiger Haltezeit ausgeschaltet. Kurz vor dem *quench* zeigte das TE „5br/2399“ an.

Time t	Temperature T [$^\circ\text{C}$]	Power P [%]	Power P [W]	Voltage U [V]	Stroke s [mm]
23:45	78	5,0	33	12,8	10,84
	196	9,2	105	14,2	10,84
	402	14,7	199	16,9	10,84
23:49	561	19,4	280	16,8	10,85
	795	25,8	387	17,3	10,87
	998	30,8	471	18,1	10,88
23:53	1111	34,0	525	18,9	10,96
	1400 (\Rightarrow TC fails !)	42,4	666	20,0	10,98
23:57	~ 1850	51,7	823	21,4	11,05
23:59	QUENCH!	-	-	-	-

Tabelle 8.6: Heizprotokoll für die Probe H 2532.

H 2533

Zusammensetzung:	$\gamma\text{-Al}_{3-\frac{x-3}{3}}\text{O}_x\text{N}_{1+\frac{x-3}{3}}$ mit unbekannter Zusammensetzung x
Abmessungen:	$\varnothing = 1,5 \text{ mm} / h \sim 2,1 \text{ mm}$
Probe:	zylindrische Massivprobe
Kapselmaterial:	h-BN
Aufbau:	14/8-Aufbau
Heizdauer (gesamt):	16 Minuten
Haltezeit :	~ 4 Minuten

Besonderheiten im Aufbau:

Die Probe zu diesem Experiment wurde von Dr. James McCauley (US Army Research Laboratory, Maryland, USA) bereitgestellt. Es handelte sich um ein gesintertes $\gamma\text{-Al}_{3-\frac{x-3}{3}}\text{O}_x\text{N}_{1+\frac{x-3}{3}}$ mit unbekannter Zusammensetzung x .

Experimenteller Verlauf:

Nach Erreichen von ca. 1730°C fiel die Temperatur auf niedrigere Werte ab. Die Heizleistung wurde etwas erhöht, um etwa 1800°C zu erreichen. Nach einiger Zeit wurden die Kontrollwerte, die das TE an das Netzteil lieferte, instabil bzw. schwankten stark, bis es schließlich zum Ausfall des Ofens kam – daran erkennbar, dass gleichzeitig die Werte für die Spannung, die Heizleistung und die angezeigte Temperatur auf null absanken.

Time t	Temperature T [$^\circ\text{C}$]	Power P [%]	Power P [W]	Voltage U [V]	Stroke s [mm]
21:06	97	5,3	38	11,8	10,746
	199	8,4	91	13,0	10,746
	401	13,9	185	14,0	10,745
21:10	599	18,5	262	14,8	10,749
	797	22,8	334	15,4	10,76
	1010	27,0	404	16,2	10,779
21:14	1191	31,0	470	17,1	10,81
	1391	35,8	550	18,0	10,842
	1581	41,2	642	19,0	10,876
21:19	1734 ($\Rightarrow T$ drop, TC moving ?)	48,4	757	20,1	10,95
	~ 1800 (\Rightarrow readings become unstable)	50,0	790	21,0	11,007
21:22	$\Rightarrow U + P$ drop to zero, furnace molten ?	-	-	-	-

Tabelle 8.7: Heizprotokoll für die Probe H 2533.

H 2534

Zusammensetzung:	$\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ mit $z = 2,2$
Abmessungen:	$\varnothing = 1,5 \text{ mm} / h \sim 2,1 \text{ mm}$
Probe:	zwei zusammengesetzte zylindrische Stücke
Kapselmaterial:	h-BN
Aufbau:	14/8-Aufbau
Heizdauer (gesamt):	15 Minuten
Haltezeit :	~ 2 Minuten

Besonderheiten im Aufbau:

Es wurden zwei zylindrische Bohrkerne unterschiedlicher Höhe mit SiC-Schleifpapier und Diamantfeilen so präpariert, dass sie plane Oberflächen hatten und zusammengesetzt eine Höhe von $h \sim 2,1 \text{ mm}$ ergaben.

Experimenteller Verlauf:

Keine besonderen Vorkommnisse. Nach Erreichen einer angezeigten Temperatur von etwa 1800°C wurde der Heizstrom nach zwei Minuten Haltezeit abgeschaltet.

Time t	Temperature T [$^\circ\text{C}$]	Power P [%]	Power P [W]	Voltage U [V]	Stroke s [mm]
16:35	100	5,5	41	12,5	10,791
	200	8,5	93	13,5	10,789
	400	13,6	181	14,1	10,788
	600	18,3	260	14,8	10,786
	800	22,8	335	15,2	10,788
16:43	1000	26,8	402	16,0	10,795
	1200	30,7	468	16,8	10,816
	1400	34,6	533	17,3	10,844
	1600	39,2	611	18,3	10,874
16:48	1795	44,1	694	19,1	10,921
16:50	1797	44,2	697	19,3	10,954
16:51	QUENCH !	-	-	-	-

Tabelle 8.8: Heizprotokoll für die Probe H 2534.

Z 550

Zusammensetzung:	$\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ mit $z = 4,0$
Abmessungen:	$\varnothing = 3,4 \text{ mm} / h \sim 3,3 \text{ mm}$
Probe:	zylindrische Massivprobe
Kapselmaterial:	h-BN
Aufbau:	25/15-Aufbau
Heizdauer (gesamt):	17 Minuten
Haltezeit :	~ 2 Minuten

Besonderheiten im Aufbau:

Der dritte Versuch, bei einem Druck von etwa 13 GPa das maximale Volumen umzuwandeln. Es konnte eine hinreichend große zylindrische Probe aus β -Sialon mit $x = 4,0$ präpariert werden. Sie wurde in einen h-BN-Tiegel eingepasst.

Experimenteller Verlauf:

Die durch das TE angezeigten 1700°C dürften laut Referenz Z 514 etwa tatsächlichen 1950°C entsprechen.

Time t	Temperature T [°C]	Power P [%]	Power P [W]	Voltage U [V]
18:05	100	3,7	49	18,0
	205	9,4	130	20,0
	400	18,5	262	20,8
	600	26,6	373	21,6
	800	34,3	484	22,4
	1000	41,9	593	-
	1200	49,0	703	-
	1400	-	800	-
	1600	64,0	906	27,3
18:20	1700	70,0	990	28,4
18:22	QUENCH !	-	-	-

Tabelle 8.9: Heizprotokoll für die Probe Z 550.

H 2643

Zusammensetzung:	$\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ mit $z = 4,0$
Abmessungen:	$\varnothing = 1,9 \text{ mm} / h \sim 2,9 \text{ mm}$
Probe:	zylindrische Massivprobe
Kapselmaterial:	h-BN (gestuft!) + Pt (als TE-Abschirmung)
Aufbau:	14/8-Aufbau
Heizdauer (gesamt):	16 Minuten
Haltezeit :	~ 3 Minuten

Besonderheiten im Aufbau:

Bei diesem Experiment wurde ein gestufter h-BN-Tiegel verwendet. Dafür wurde ein Teil des Platzhalters aus MgO (unteres MgO-Teil aus Abb. 2.13) mit einer Diamantfeile abgefeilt. Der Tiegel nimmt dann das „normale“ Probenvolumen ein, sowie dasjenige, das entfernt wurde. Aus der Zeichnung geht hervor, dass der Mittelteil und der Platzhalter unterschiedliche Durchmesser haben. Daher muss der Tiegel entsprechend gestuft sein. Weil der h-BN-Tiegel keinen Deckel hatte – zum TE hin also nicht verschlossen war –, wurden als Abschirmung gegen das TE zwei übereinanderliegende runde Platinplättchen verwendet.

Experimenteller Verlauf:

Kurz nach Beginn der Heizperiode kam es zu einem Blitzeinschlag in der näheren Umgebung des Geoinstituts. Dieser unterbrach kurzfristig die Stromversorgung. Sicherheitsschaltungen verhinderten, dass die hydraulischen Pressen sich daraufhin öffneten, jedoch hatte der kurzfristige Stromausfall zur Folge, dass der Messrechner neu gestartet werden musste. Die Steuerung des Druckprogramms durch den Messrechner wurde dadurch gestört bzw. wurde der Druck nicht länger aufrecht erhalten, sondern fiel langsam ab. So betrug der Öldruck am Ende der Heizperiode nur noch 192 bar – von ursprünglich 210 bar. Das entspricht einem Druckabfall von ca. 10%. Weiterhin fiel gegen Ende der Heizperiode die Temperatur langsam ab.

Time t	Temperature T [°C]	Power P [%]	Power P [W]	Voltage U [V]	Stroke s [mm]
00:29	72	5,0	24	8,5	11,014
00:34	98	5,8	37	10,8	11,017
	199	8,9	91	12,0	11,017
	401	14,4	185	13,0	11,016
	609	19,5	271	13,8	11,017
	796	23,8	343	14,5	11,024
00:42	983	27,8	410	15,3	11,038
	1191	32,3	486	16,2	11,050
	1373	36,5	556	17,2	11,063
00:46	1590	41,3	638	18,2	11,078
	1784	47,3	741	19,3	11,100
	1759	48,0	754	19,6	11,123
00:50	QUENCH !	-	-	-	-

Tabelle 8.10: Heizprotokoll für die Probe H 2643.

H 2644

Zusammensetzung:	β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} mit $z = 4,0$
Abmessungen:	$\varnothing = 1,9 \text{ mm} / h \sim 2,6 \text{ mm}$
Probe:	zylindrische Massivprobe
Kapselmaterial:	h-BN (gestuft!) + Pt (als TE-Abschirmung)
Aufbau:	14/8-Aufbau
Heizdauer (gesamt):	14 Minuten
Haltezeit :	~ 2 Minuten

Besonderheiten im Aufbau:

Bei diesem Experiment wurde ein gestufter h-BN-Tiegel verwendet. Weil der h-BN-Tiegel keinen Deckel hatte – zum TE hin also nicht verschlossen war –, wurden als Abschirmung gegen das TE zwei übereinanderliegende runde Platinplättchen verwendet.

Experimenteller Verlauf:

Gegen Ende der Heizperiode war ein rapider Temperaturabfall zu verzeichnen. Die Werte des TE begannen danach stark zu schwanken. Kurze Zeit später versagte das TE; zu diesem Zeitpunkt wurde der Heizstrom abgeschaltet.

Time t	Temperature T [°C]	Power P [%]	Power P [W]	Voltage U [V]	Stroke s [mm]
00:22	100	6,2	44	12,5	11,069
	208	9,37	105	13,8	11,068
	412	15,6	205	14,5	11,067
	602	20,5	290	15,2	11,069
	797	25,3	370	16,1	11,076
00:29	1000	30,0	448	16,8	11,093
	1207	34,4	523	17,5	11,119
	1388	38,3	590	19,2	11,142
	1591	43,6	681	19,5	11,166
00:34	1750	50,0	791	20,5	11,208
00:36	QUENCH !	-	-	-	-

Tabelle 8.11: Heizprotokoll für die Probe H 2644.

S 4007

Zusammensetzung:	$\gamma\text{-Al}_{3-\frac{x-3}{3}}\text{O}_x\text{N}_{1+\frac{x-3}{3}}$ mit unbekannter Zusammensetzung x
Abmessungen:	$\varnothing = 1,5 \text{ mm} / h \sim 2,1 \text{ mm}$
Probe:	zylindrische Massivprobe
Kapselmaterial:	h-BN + Pt (als TE-Abschirmung)
Aufbau:	14/8-Aufbau
Heizdauer (gesamt):	25 Minuten
Haltezeit :	~ 10 Minuten

Besonderheiten im Aufbau:

Weil der h-BN-Tiegel keinen Deckel hatte – zum TE hin also nicht verschlossen war –, wurden als Abschirmung gegen das TE zwei übereinanderliegende runde Platinplättchen verwendet.

Experimenteller Verlauf:

Nach einer Haltezeit bei einer angezeigten Temperatur von 1800°C fiel das TE aus. Der Kontrollwert für die Heizleistung stieg langsam an, während derjenige für die Heizspannung sich langsam verringerte. Nach zehnminütiger Haltezeit versagte der Widerstandsofen; zu diesem Zeitpunkt wurde der Heizstrom abgeschaltet.

Time t	Temperature T [°C]	Power P [%]	Power P [W]	Voltage U [V]	Stroke s [mm]
16:40	100	4,5	45	12,0	10,261
	200	7,7	100	13,0	10,261
	395	13,5	197	13,5	10,261
	595	18,8	277	14,0	10,261
	792	23,6	348	15,0	10,282
16:48	1003	28,5	413	16,0	10,291
	1199	33,3	471	17,0	10,320
	1395	38,2	520	18,5	10,349
16:54	1600	43,3	565	20,0	10,368
	1792	49,4	627	21,5	10,385
17:05	furnace failure !	-	-	-	-

Tabelle 8.12: Heizprotokoll für die Probe S 4007.

H 2645

Zusammensetzung:	β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} mit $z = 4,0$
Abmessungen:	$\varnothing = 1,9 \text{ mm} / h \sim 2,4 \text{ mm}$
Probe:	zylindrische Massivprobe
Kapselmaterial:	h-BN (gestuft!) + Pt (als TE-Abschirmung)
Aufbau:	14/8-Aufbau
Heizdauer (gesamt):	16 Minuten
Haltezeit :	~ 4 Minuten

Besonderheiten im Aufbau:

Bei diesem Experiment wurde ein gestufter h-BN-Tiegel verwendet. Weil der h-BN-Tiegel keinen Deckel hatte – zum TE hin also nicht verschlossen war –, wurden als Abschirmung gegen das TE zwei übereinanderliegende runde Platinplättchen verwendet.

Experimenteller Verlauf:

An diesem Experiment lässt sich die gute Reproduzierbarkeit der „Standard-Multi-Anvil-Aufbauten“ demonstrieren. Zu Beginn des Experiments zeigte das TE keine Temperatur an. Daher wurde nach den Referenzen H 2643 und H 2644 geheizt – der Optimalfall, denn sowohl Aufbau als auch verwendete Presse sind identisch, ebenso der Substitutionsgehalt z

der β -Sialone. Bei einer nach den Referenzen abgeschätzten Temperatur von 800°C kam doch noch der Kontakt des TE zustande. Dies geschah vermutlich, weil der gesamte Aufbau durch das einsetzende Fließen (bedingt durch die Temperatur) so weit ineinandergeschoben wurde, dass die TE-Drähte, die vorher keinen Kontakt zueinander gehabt hatten, sich berührten und ein Signal lieferten. Die Temperaturanzeige zeigte bei abgeschätzten 800°C dann einen Wert von 808°C an. Gegen Ende der Heizperiode wurde die Temperaturanzeige instabil, d. h. sie schwankte leicht. Kurze Zeit später wurde der Heizstrom abgeschaltet.

Time t	Temperature T [°C]	Power P [%]	Power P [W]	Voltage U [V]	Stroke s [mm]
20:19	~ 100	6,2	43	12,1	10,956
	~ 200	9,7	105	13,1	10,956
	~ 400	15,6	205	13,8	10,958
	~ 600	20,5	288	14,3	10,964
20:25	~ 800	24,0	347	14,9	10,973
	1002	28,0	414	15,5	11,005
	1157	32,1	483	16,2	11,040
	1401	36,9	564	17,2	11,069
20:30	1612	40,7	629	18,0	11,109
	1800	45,3	707	18,8	11,145
	~ 1800 (unstable !)	46,0	719	19,1	11,178
20:35	QUENCH !	-	-	-	-

Tabelle 8.13: Heizprotokoll für die Probe H 2645.

H 2646

Zusammensetzung:	β -Si _{6-z} Al _z O _z N _{8-z} mit $z = 2,0$ (+15R Polytyp)
Abmessungen:	$\varnothing = 1,9 \text{ mm}$ / $h \sim 2,9 \text{ mm}$
Probe:	zylindrische Massivprobe
Kapselmaterial:	h-BN (gestuft!) + Re (als TE-Abschirmung)
Aufbau:	14/8-Aufbau
Heizdauer (gesamt):	19 Minuten
Haltezeit :	~ 3 Minuten

Besonderheiten im Aufbau:

Bei diesem Experiment wurde ein gestufter h-BN-Tiegel verwendet. Weil der h-BN-Tiegel keinen Deckel hatte – zum TE hin also nicht verschlossen war –, wurde als Abschirmung gegen das TE ein rundes Rheniumplättchen verwendet.

Experimenteller Verlauf:

Beim Zusammenbau des Experiments war das Thermoelement offenbar leicht nach oben verrutscht, denn es zeigte im Verlauf des Experiments stark zu niedrige Werte an. Daher wurde nach der Referenz H 2645 geheizt.

Time t	Temperature T [°C]	Power P [%]	Power P [W]	Voltage U [V]	Stroke s [mm]
17:13	~ 100	6,0	40	10,2	10,777
	~ 200	9,7	104	11,8	10,777
	~ 400	15,6	205	13,0	10,777
	~ 600	20,5	288	14,0	10,782
17:20	~ 800	24,0	346	14,5	10,799
	~ 1000	28,0	413	15,9	10,823
	~ 1200	32,5	490	16,8	10,857
17:25	~ 1400	37,0	567	17,9	10,898
	~ 1600	40,7	630	18,8	10,922
17:29	~ 1800	45,3	709	19,5	10,950
	~ 1850	48,0	755	19,9	10,973
17:32	QUENCH !	-	-	-	-

Tabelle 8.14: Heizprotokoll für die Probe H 2646.

8.3 Heizprotokolle der Multi-Anvil-Synthesen

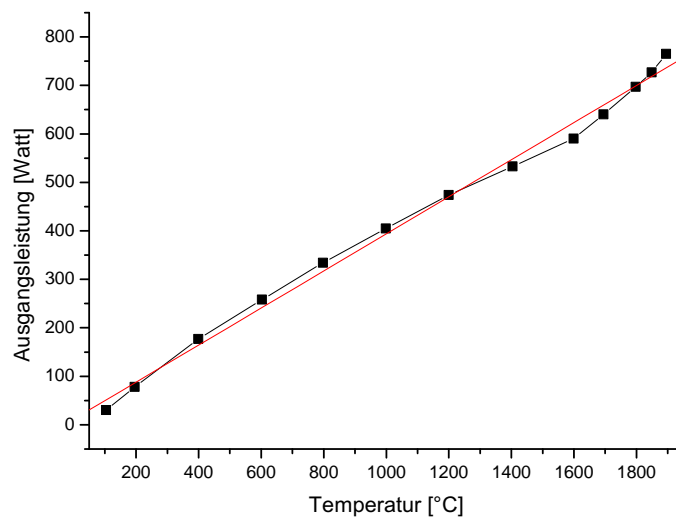


Abbildung 8.2: Graphische Darstellung der Heizleistung gegen die gemessene Temperatur für das Experiment Z 404. Die rote Linie zeigt eine lineare Regressionsgerade der Daten und dient lediglich als Vergleich.

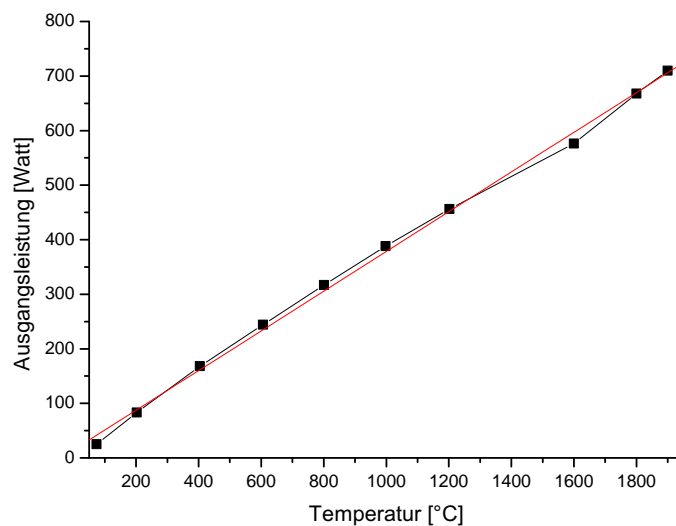


Abbildung 8.3: Graphische Darstellung der Heizleistung gegen die gemessene Temperatur für das Experiment H 2283. Die rote Linie zeigt eine lineare Regressionsgerade der Daten und dient lediglich als Vergleich.

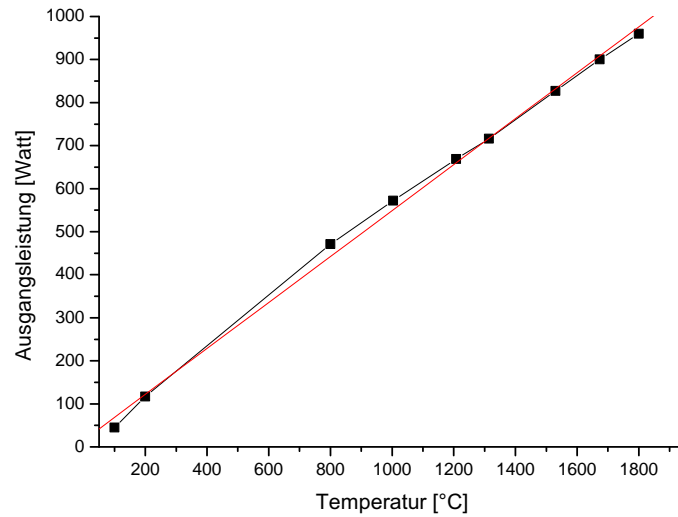


Abbildung 8.4: Graphische Darstellung der Heizleistung gegen die gemessene Temperatur für das Experiment Z 455. Die rote Linie zeigt eine lineare Regressionsgerade der Daten und dient lediglich als Vergleich.

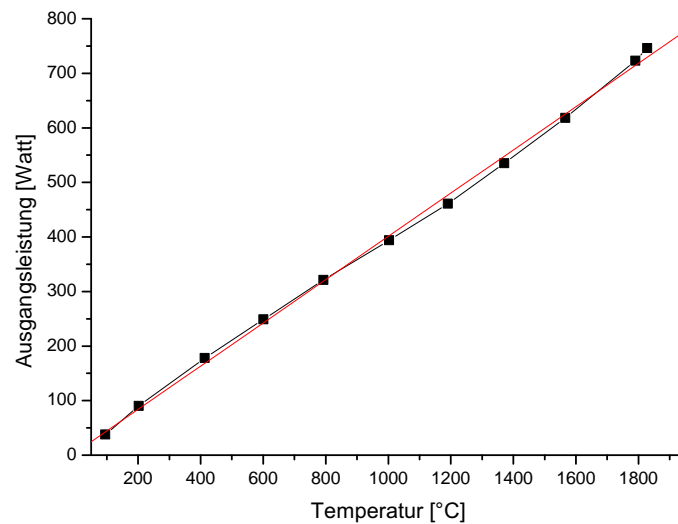


Abbildung 8.5: Graphische Darstellung der Heizleistung gegen die gemessene Temperatur für das Experiment H 2400. Die rote Linie zeigt eine lineare Regressionsgerade der Daten und dient lediglich als Vergleich.

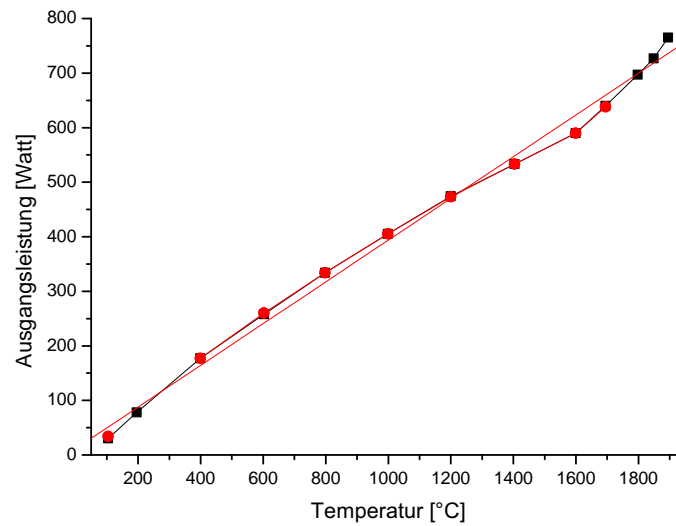


Abbildung 8.6: Graphische Darstellung der Heizleistung gegen die gemessene Temperatur für das Experiment Z 456. Die rote Linie zeigt eine lineare Regressionsgerade der Daten und dient lediglich als Vergleich. Die schwarzen Punkte dienen hier als Referenz, da ohne Thermoelement gearbeitet werden musste.

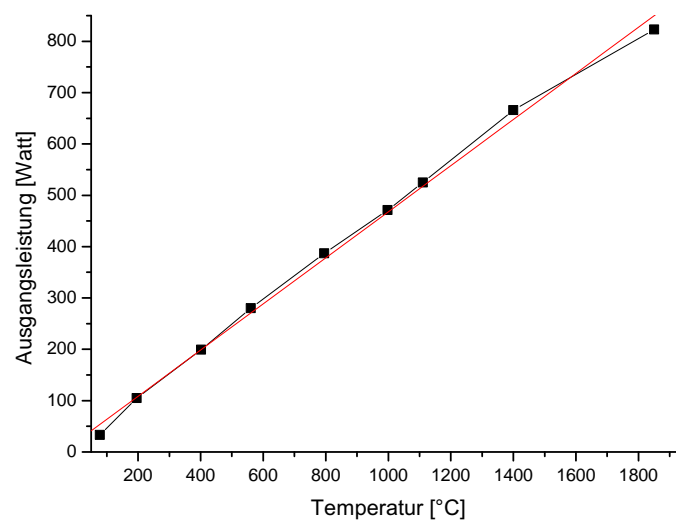


Abbildung 8.7: Graphische Darstellung der Heizleistung gegen die gemessene Temperatur für das Experiment H 2532. Die rote Linie zeigt eine lineare Regressionsgerade der Daten und dient lediglich als Vergleich.

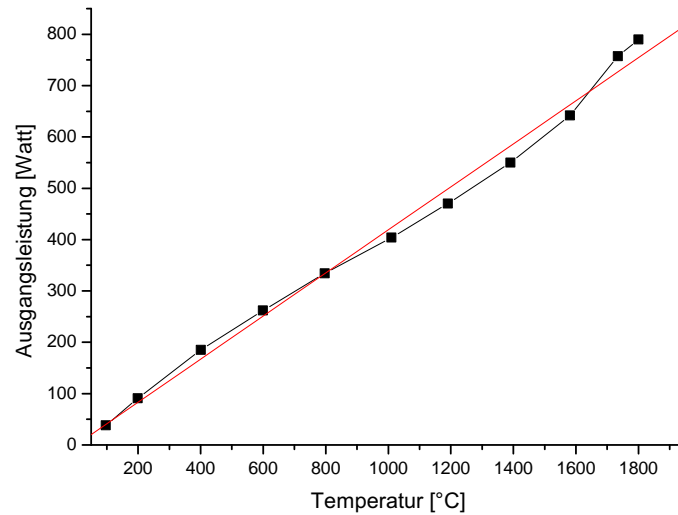


Abbildung 8.8: Graphische Darstellung der Heizleistung gegen die gemessene Temperatur für das Experiment H 2533. Die rote Linie zeigt eine lineare Regressionsgerade der Daten und dient lediglich als Vergleich.

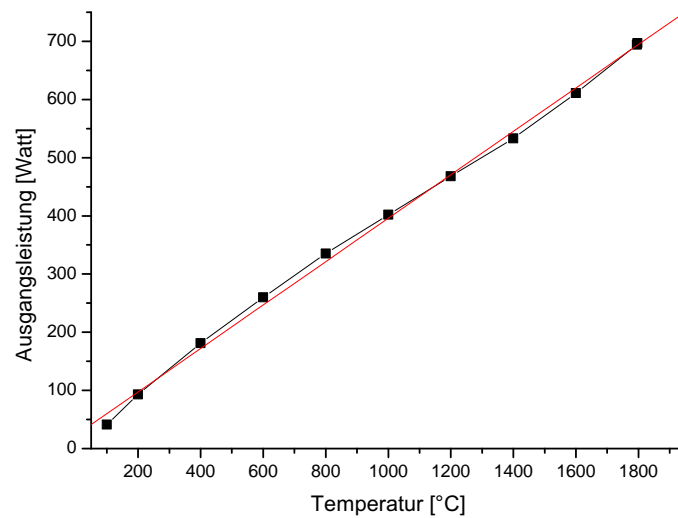


Abbildung 8.9: Graphische Darstellung der Heizleistung gegen die gemessene Temperatur für das Experiment H 2534. Die rote Linie zeigt eine lineare Regressionsgerade der Daten und dient lediglich als Vergleich.

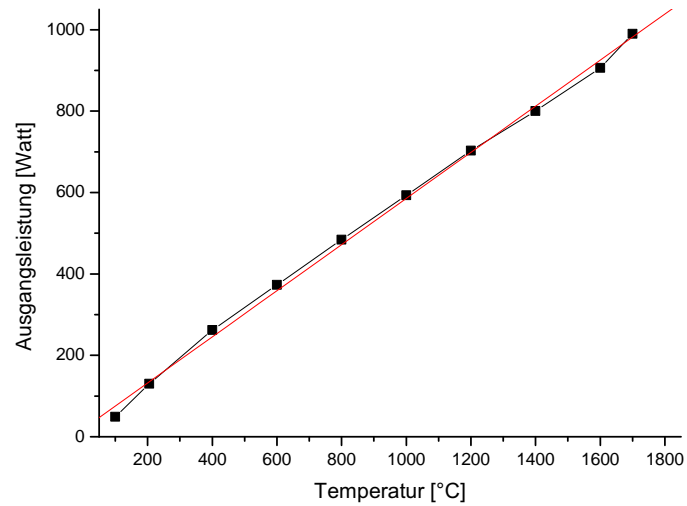


Abbildung 8.10: Graphische Darstellung der Heizleistung gegen die gemessene Temperatur für das Experiment Z 550. Die rote Linie zeigt eine lineare Regressionsgerade der Daten und dient lediglich als Vergleich.

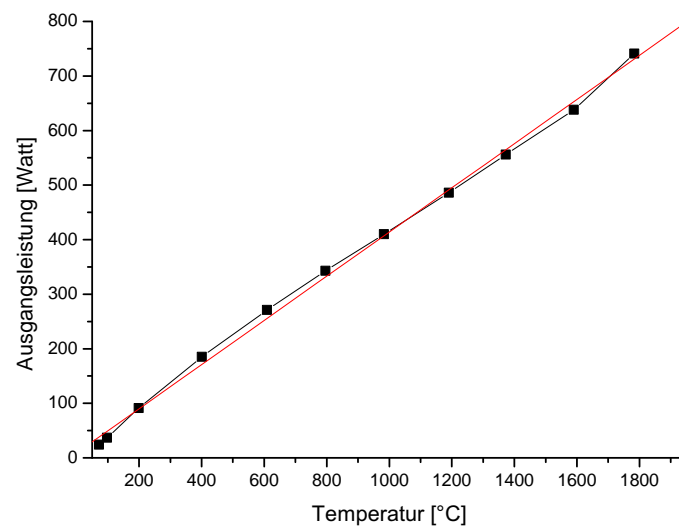


Abbildung 8.11: Graphische Darstellung der Heizleistung gegen die gemessene Temperatur für das Experiment H 2643. Die rote Linie zeigt eine lineare Regressionsgerade der Daten und dient lediglich als Vergleich.

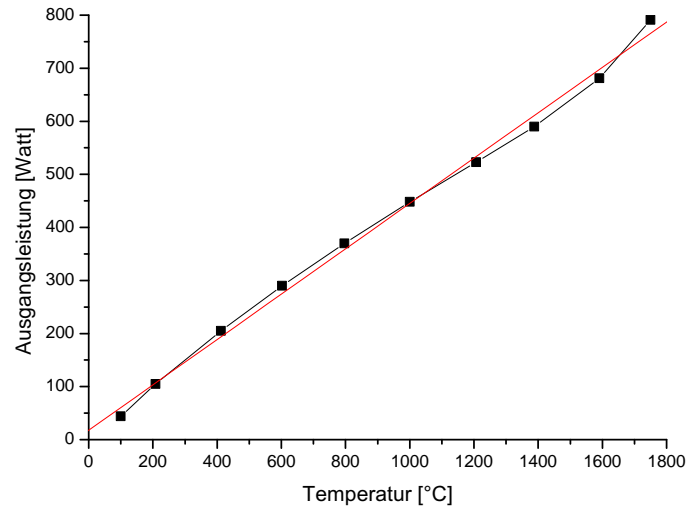


Abbildung 8.12: Graphische Darstellung der Heizleistung gegen die gemessene Temperatur für das Experiment H 2644. Die rote Linie zeigt eine lineare Regressionsgerade der Daten und dient lediglich als Vergleich.

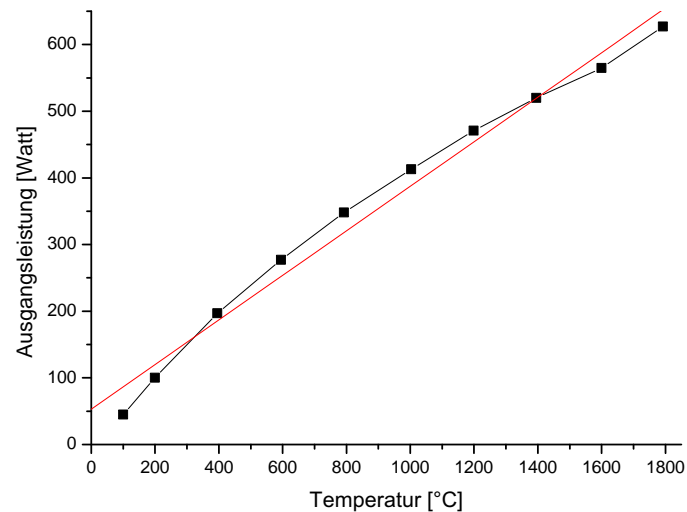


Abbildung 8.13: Graphische Darstellung der Heizleistung gegen die gemessene Temperatur für das Experiment S 4007. Die rote Linie zeigt eine lineare Regressionsgerade der Daten und dient lediglich als Vergleich.

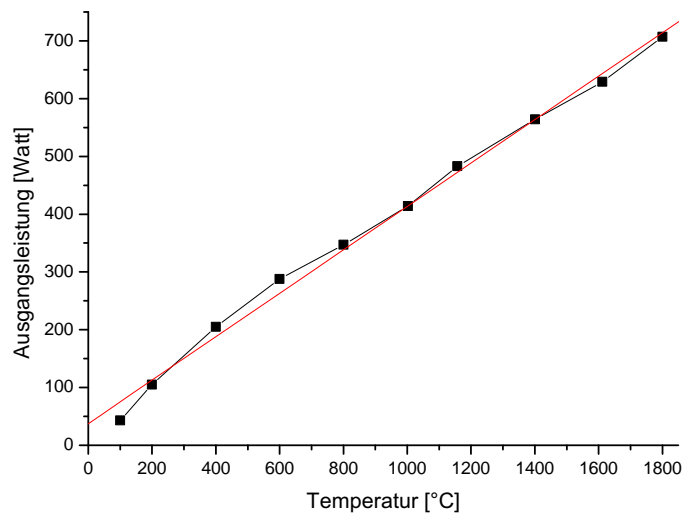


Abbildung 8.14: Graphische Darstellung der Heizleistung gegen die gemessene Temperatur für das Experiment H 2645. Die rote Linie zeigt eine lineare Regressionsgerade der Daten und dient lediglich als Vergleich.

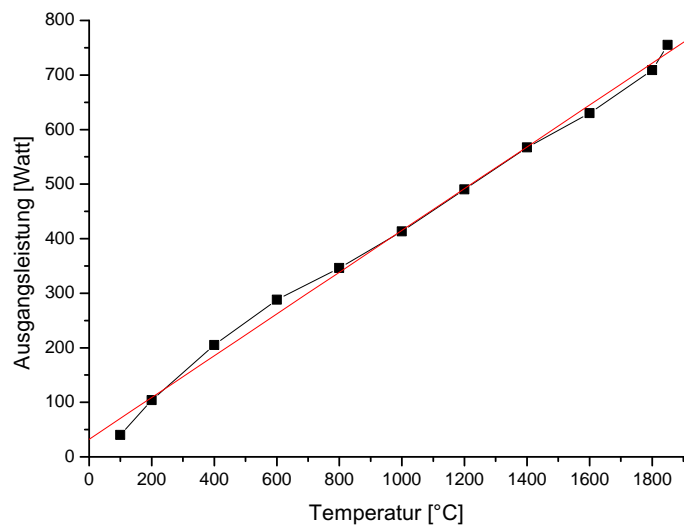


Abbildung 8.15: Graphische Darstellung der Heizleistung gegen die gemessene Temperatur für das Experiment H 2646. Die rote Linie zeigt eine lineare Regressionsgerade der Daten und dient lediglich als Vergleich.

8.4 Strukturen

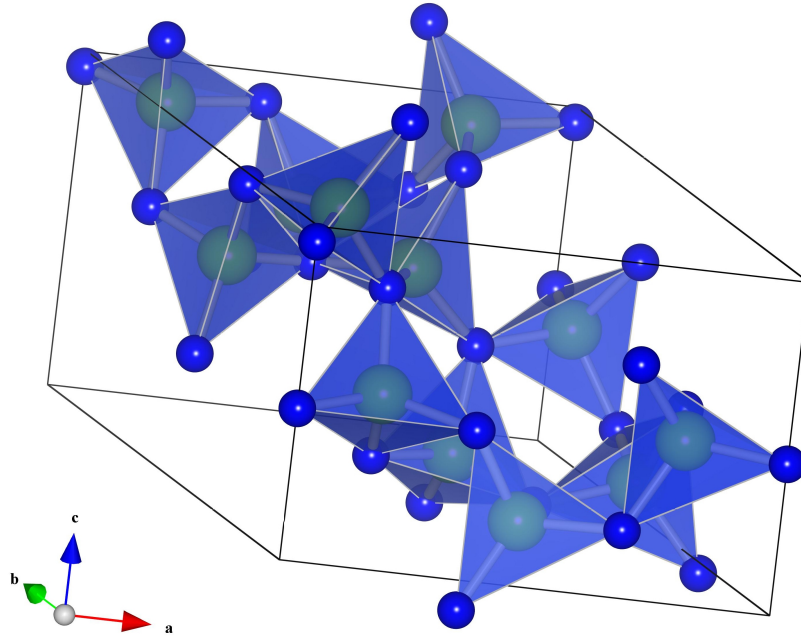


Abbildung 8.16: α - Si_3N_4 hat ein trigonales Kristallsystem mit der Raumgruppe $P3_1c$ (Nummer 159).

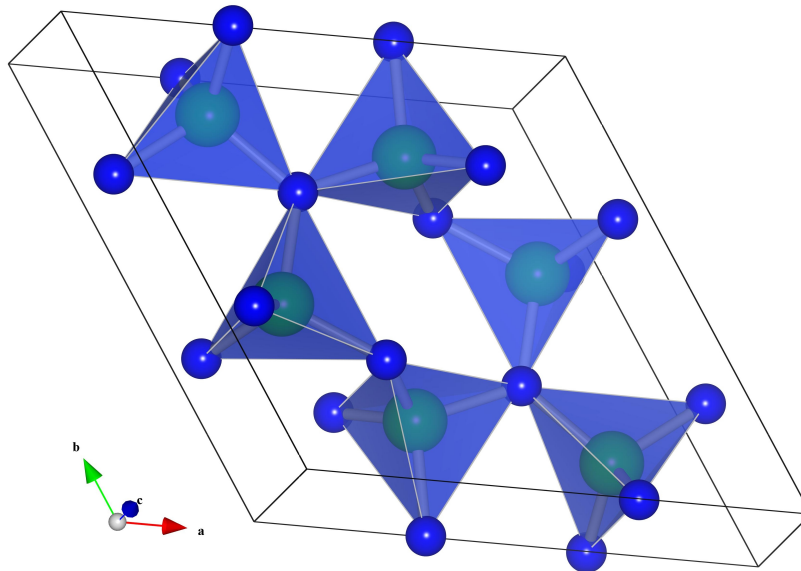


Abbildung 8.17: β - Si_3N_4 hat ein hexagonales Kristallsystem mit der Raumgruppe $P6_3/m$ oder $P6_3$ (Nummer 173 oder 176).

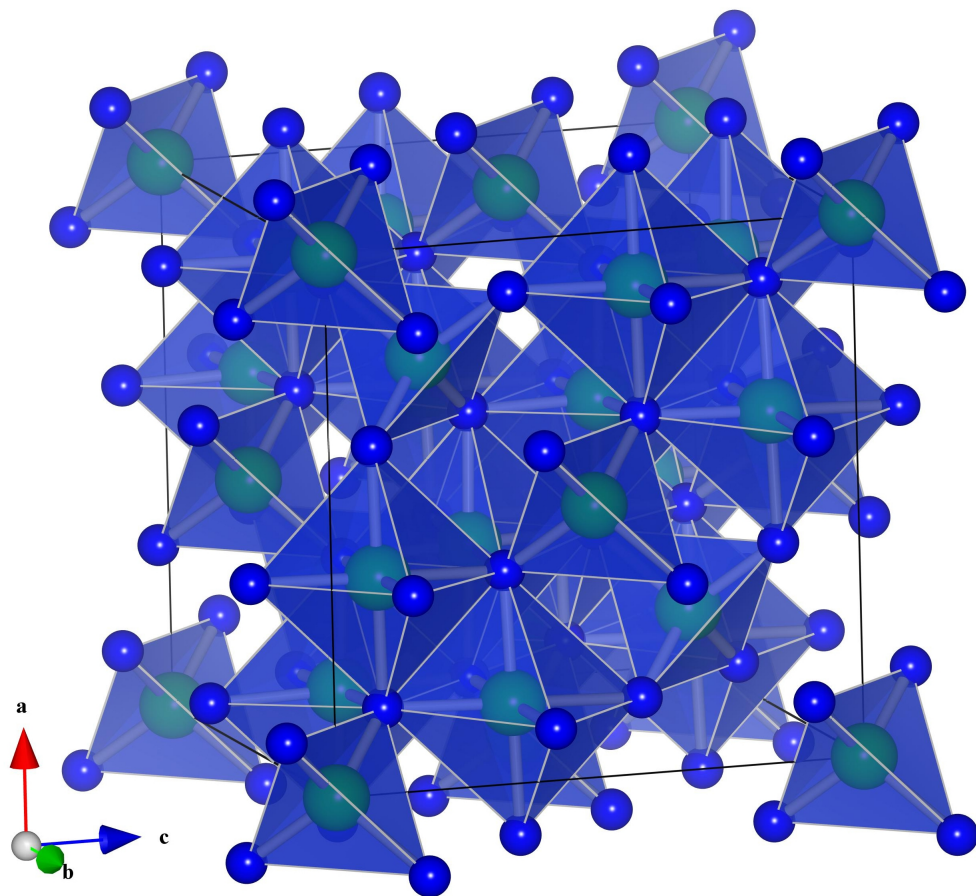


Abbildung 8.18: Spinell- oder γ - Si_3N_4 hat ein kubisches Kristallsystem mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Nummer 227).

8.5 Röntgenpulverdiffraktogramme

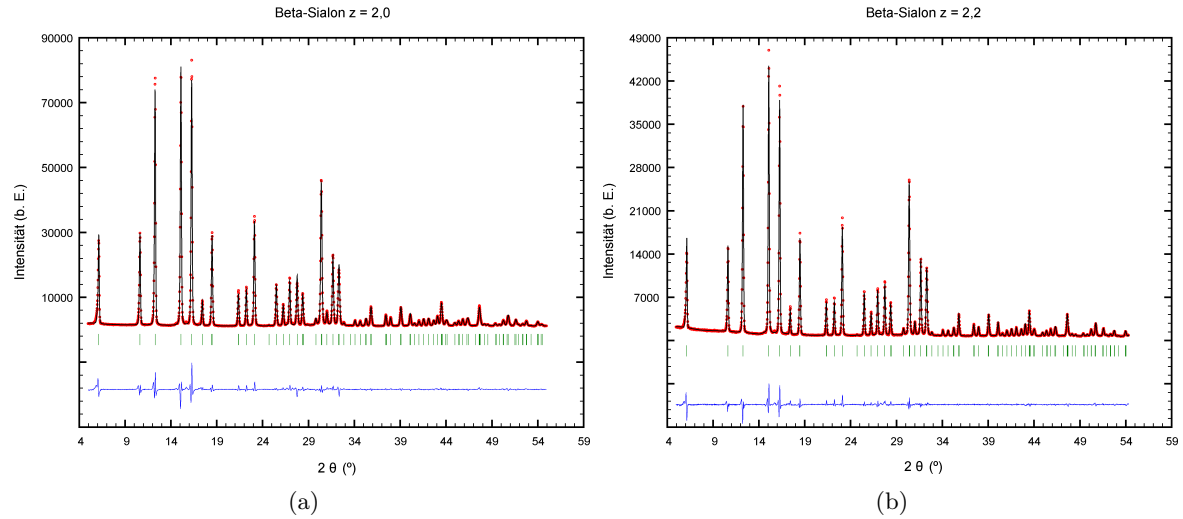


Abbildung 8.19: Röntgenpulverdiffraktogramme von β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} mit $z = 2,0$ (a) sowie β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} mit $z = 2,2$ (b).

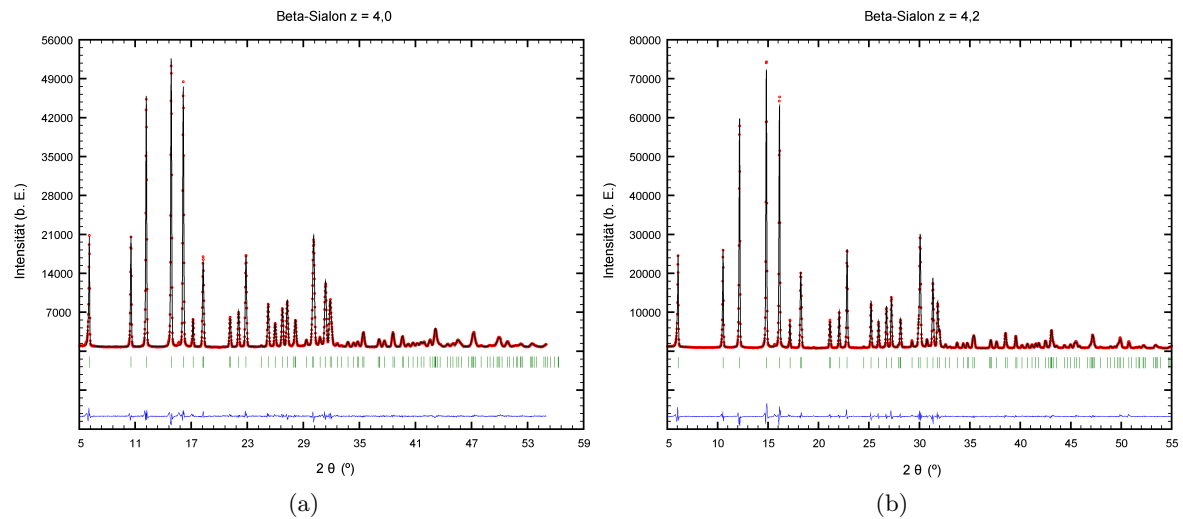


Abbildung 8.20: Röntgenpulverdiffraktogramme von β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} mit $z = 4,0$ (a) sowie β -Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} mit $z = 4,2$ (b).

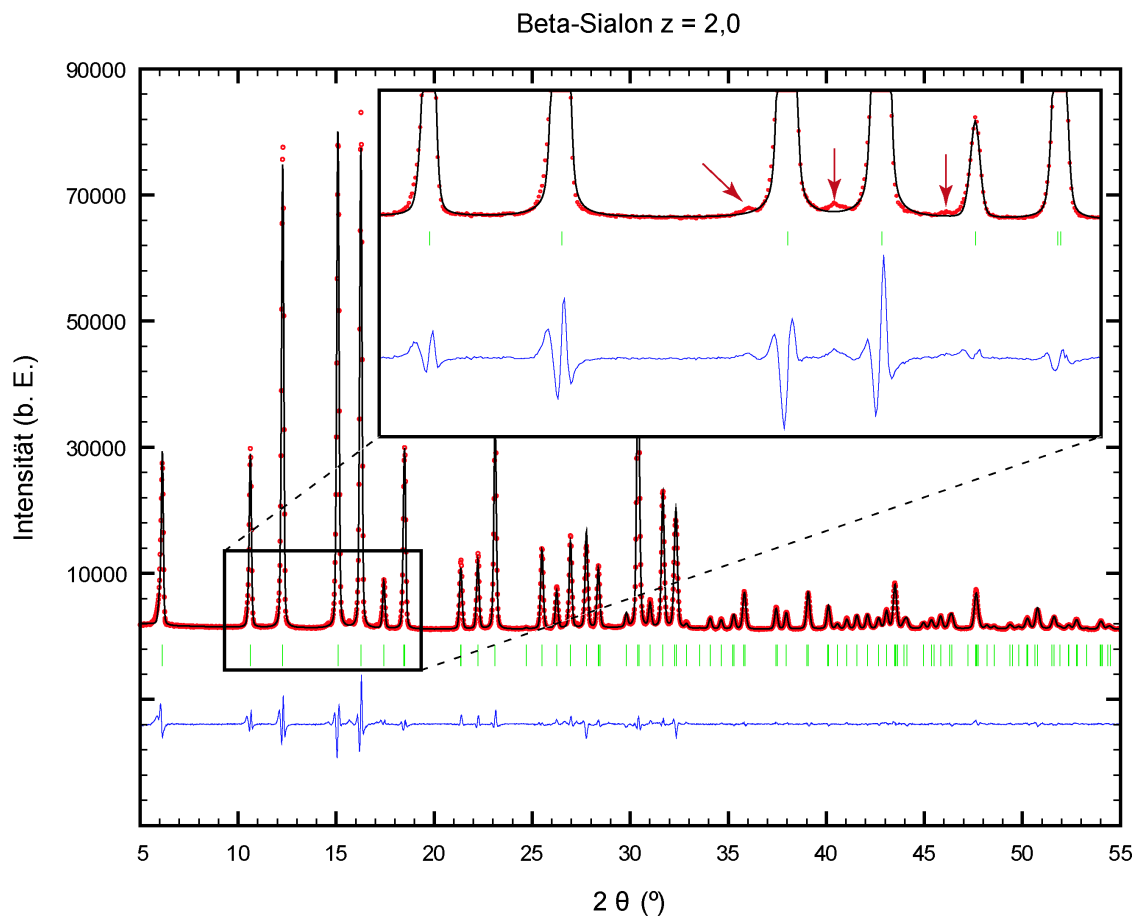


Abbildung 8.21: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ mit $z = 2,0$. Die nicht indizierten Reflexe bzw. Unstimmigkeiten mit den Intensitäten eines Reflexes (mit roten Pfeilen markiert) fallen erst bei näherer Betrachtung auf.

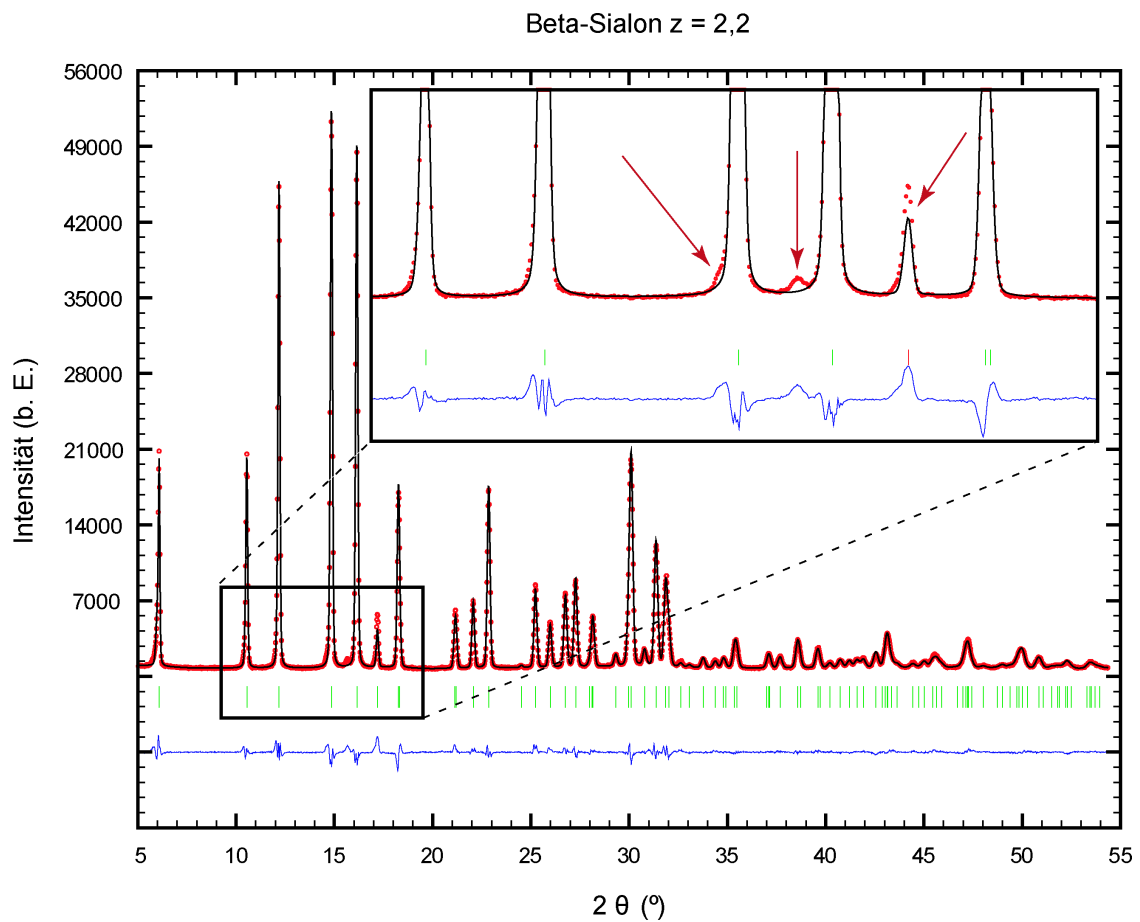


Abbildung 8.22: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ mit $z = 2,2$. Die nicht indizierten Reflexe bzw. Unstimmigkeiten mit den Intensitäten eines Reflexes (mit roten Pfeilen markiert) fallen erst bei näherer Betrachtung auf.

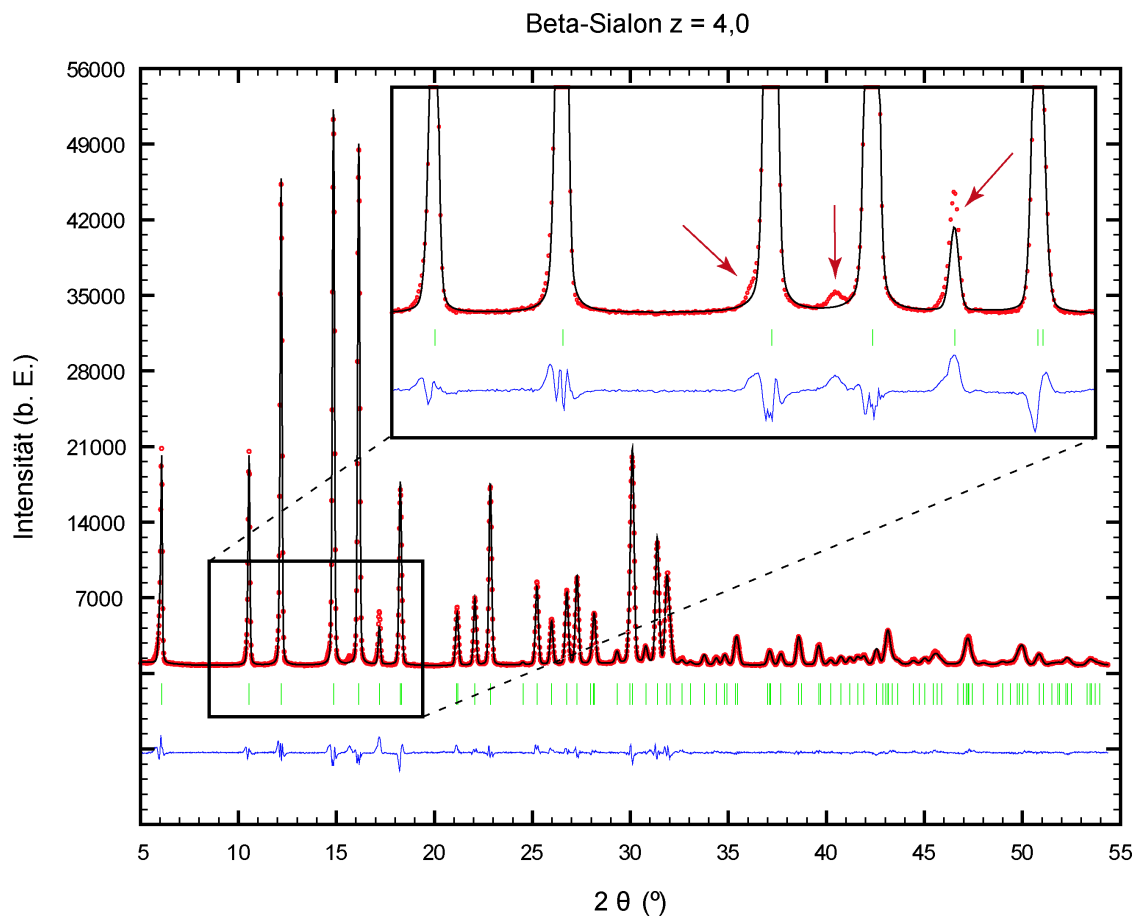


Abbildung 8.23: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ mit $z = 4,0$. Die nicht indizierten Reflexe bzw. Unstimmigkeiten mit den Intensitäten eines Reflexes (mit roten Pfeilen markiert) fallen erst bei näherer Betrachtung auf.

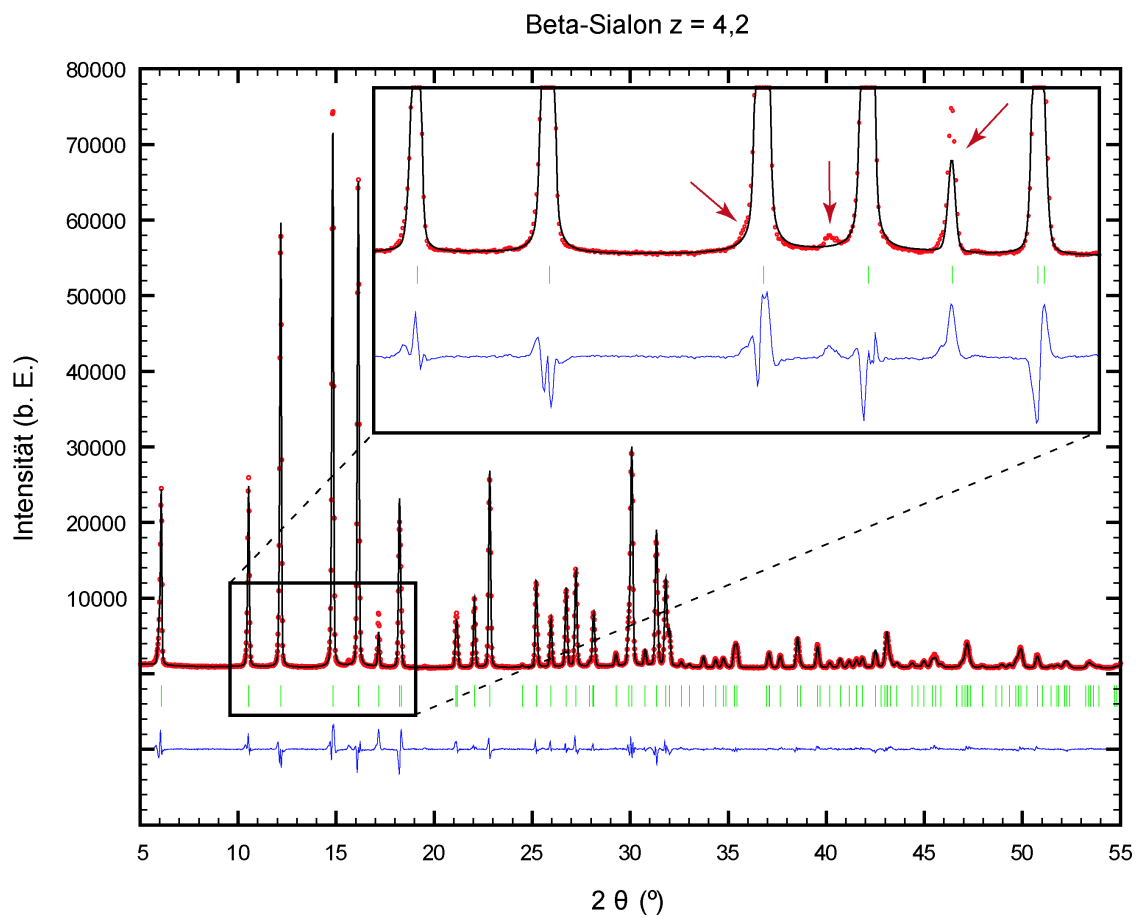


Abbildung 8.24: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ mit $z = 4,2$. Die nicht indizierten Reflexe bzw. Unstimmigkeiten mit den Intensitäten eines Reflexes (mit roten Pfeilen markiert) fallen erst bei näherer Betrachtung auf.

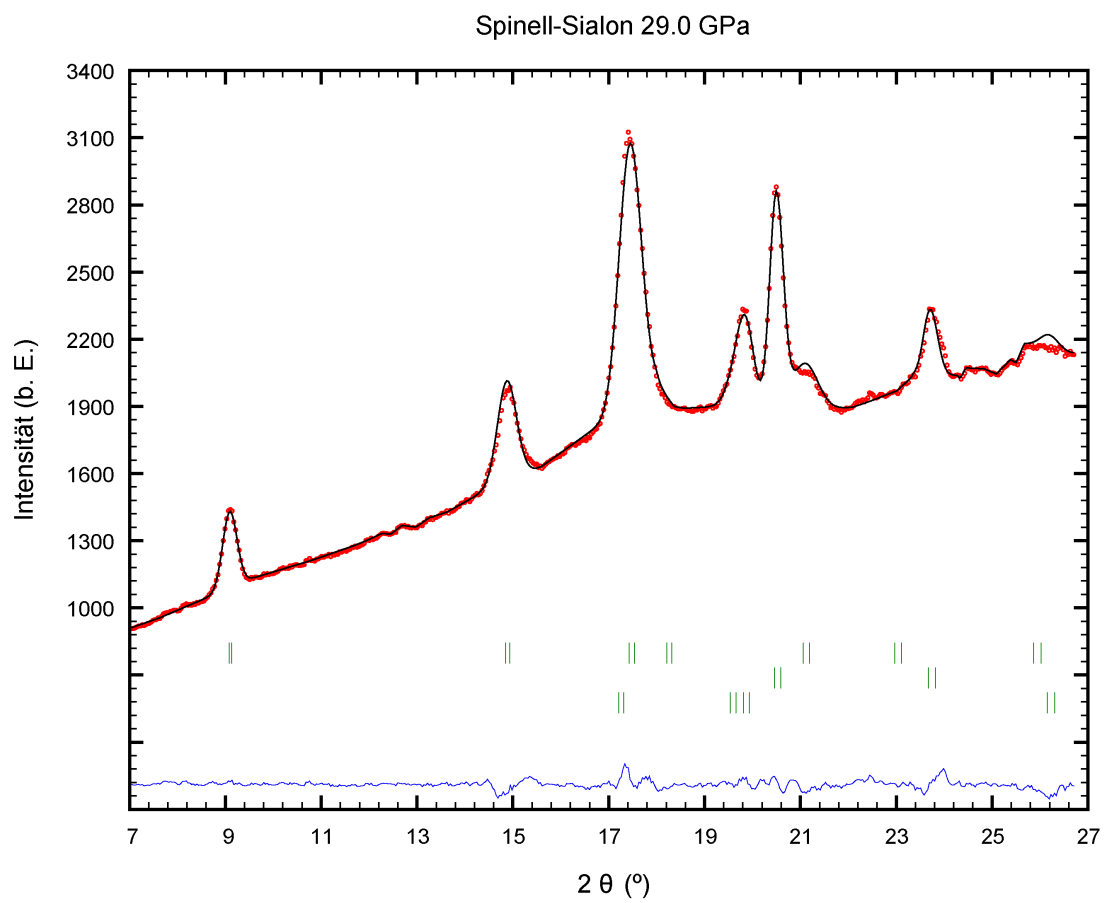


Abbildung 8.25: Beispielhaftes Röntgendiffraktogramm bei einem Druck von 29,0 GPa – der Bereich, in dem ein Phasenübergang vermutet wird. Die Reflexe des Spinell-Sialons weisen dermaßen große Halbwertsbreiten auf, dass eine eventuelle Reflexaufspaltung nicht ausgeschlossen werden kann.

Literaturverzeichnis

HINWEIS: Die Titel der Publikationen wurden gemäß ihrer Originaltitel erstellt, daher kommt es zu Abweichungen in der Groß- bzw. Kleinschreibung – je nach Schreibweise des entsprechenden Journals.

- [1] H.-J. Bargel und G. Schulze. *Werkstoffkunde*. 10. bearbeitete Auflage, Springer Verlag, Berlin (2008).
- [2] W. Schatt, K.-P. Wieters und B. Kieback. *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. 2. bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer Verlag, Berlin (2007).
- [3] J. Ruge und H. Wohlfahrt. *Technologie der Werkstoffe*. 8. bearbeitete Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (2007).
- [4] H. P. Latscha und A. Klein. *Anorganische Chemie*. 8. vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, Springer Verlag, Berlin (2002).
- [5] E. Pauksch. *Zerspantechnik*. 11. überarbeitete Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (1996).
- [6] D. A. Dzivenko. *High-pressure synthesis, structure and properties of cubic zirconium(IV)- and hafnium(IV) nitrides*. Dissertation, TU Darmstadt, (2008).
- [7] T. Locherer. *Hochdruck-Hochtemperaturverhalten von Zirkonium- und Hafnium-Oxonitriden*. Dissertation, TU Darmstadt, (2009).
- [8] A. Szymansky und J. M. Szymansky. *Hardness Estimation of Minerals, Rocks and Ceramic Materials*. Elsevier, Amsterdam, (1989).
- [9] P. W. Atkins und J. de Paula. *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*. 4. vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- [10] A. F. Hollemann und E. Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin (1995).
- [11] L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm und B. Johansson. *Materials science - The hardest known oxide*. *Nature*, **410** (6829) (2001) 653–654.

- [12] C. M. Sung und M. Sung. *Carbon nitride and other speculative superhard materials. Mater. Chem. Phys.*, **43** (1) (1996) 1–6.
- [13] J. M. Léger, J. Haines, J. P. Petit, A. S. Pereira und J. A. H. da Jornada. *Discovery of hardest known oxide. Nature*, **383** (1996) 401.
- [14] D. M. Teter. *Mater. Res. Soc. Bull.*, **23** (1) (1998) 22–27.
- [15] Internetpräsenz der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB). <http://www.ptb.de/de/org/5/51/512/haerte.htm>; Erstellt am: 2004-04-26, letzte Änderung: 2007-05-29.
- [16] R. L. Smith und G. E. Sandland. *Some notes on the use of a diamond pyramid for hardness testing. Journal of the Iron and Steel Institute, London*.
- [17] B. Heine. *Werkstoffprüfung*. Carl Hanser Verlag, München (2003).
- [18] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin (2007).
- [19] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. 14. überarbeitete und erweiterte Ausgabe, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München (2005).
- [20] J. Rösler, H. Harders und M. Bäker. *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. 2. durchges. und erw. Ausgabe, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (2006).
- [21] K. Lucas. *Thermodynamik: Die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlungen*. 5. Ausgabe, Springer Verlag, Berlin (2006).
- [22] H. D. Baehr und S. Kabelac. *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*. 14. Ausgabe, Springer Verlag, Berlin (2009).
- [23] F. D. Murnaghan. *Finite deformations of an elastic solid. Am. J. Math.*, **59** (2) (1937) 235–260.
- [24] F. Birch. *Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. Phys. Rev.*, **71** (11) (1947) 809–824.
- [25] O. L. Anderson. *Equations of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science*. Oxford University Press, Oxford (1995).
- [26] S.-H. Shim, T. D. Duffy und T. Kenichi. *Equation of state of gold and its application to the phase boundaries near 660 km depth in Earth's mantle. Earth Planet. Sc. Lett.*, **203** (2) (2002) 729–739.
- [27] Internetpräsenz des Bayerischen Geoinstituts (BGI). http://www.bgi.uni-bayreuth.de/WhatsNew/Press_5000t.php3 letzte Änderung: 2009-03-06.
- [28] E. Kroke. *Binäre Stickstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente durch Hochdrucksynthesen. Angew. Chem.*, **114** (1) (2002) 81–86.

- [29] D. Walker, M. A. Carpenter und C. M. Hitch. *Some simplifications to multianvil devices for high pressure experiments. Am. Mineral.*, **75** (9-10) (1990) 1020–1028.
- [30] D. Walker. *Lubrication, gasketing, and precision in multianvil experiments. Am. Mineral.*, **76** (7-8) (1991) 1092–1100.
- [31] D. C. Rubie. *Characterising the sample environment in multianvil high-pressure experiments. Phase Transit.*, **68** (3) (1999) 431–451.
- [32] N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, W. Chrichton, F. Langenhorst und A. Richter. *Aggregated diamond nanorods, the densest and least compressible form of carbon. Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) art. nr. 083106.
- [33] Internetpräsenz der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). <http://www.esrf.eu/Upgrade/science/extremeconditions> letzte Änderung: 06-02-2009.
- [34] T. Sekine. *Shock wave chemical synthesis. Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **34** (1997) 823–883.
- [35] T. Sekine, H. He, T. Kobayashi, M. Tansho und K. Kimoto. *Cubic $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($z = 1,8$ and $2,8$) spinels formed by shock compression. Chem. Phys. Lett.*, **344** (3-4) (2001) 395–399.
- [36] M. Schwarz, A. Zerr, E. Kroke, G. Miehe, I.-W. Chen, M. Heck, B. Thybusch, B. T. Poe und R. Riedel. *Spinel-Sialone. Angew. Chem.*, **114** (5) (2002) 804–808.
- [37] M. Schwarz, A. Zerr, E. Kroke, G. Miehe, I.-W. Chen, M. Heck, B. Thybusch, B. T. Poe und R. Riedel. *Spinel Sialons. Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** (5) (2002) 789–793.
- [38] M. Schwarz, G. Miehe, A. Zerr, E. Kroke, B. T. Poe, H. Fuess und R. Riedel. *Spinel- Si_3N_4 multi-anvil press synthesis and structural refinement. Adv. Mater.*, **12** (12) (2000) 883–887.
- [39] H. S.-C. Deville und F. Wöhler. *Ueber das Stickstoffsilicium. Liebigs Ann. Chem.*, **104** (2) (1857) 256.
- [40] H. S.-C. Deville und F. Wöhler. *Ueber die directe Bildung des Stickstoffsiliciums. Liebigs Ann. Chem. Pharm.*, **110** (2) (1859) 248–250.
- [41] M. Jansen, F. Aldinger, R. Haubner und D. M. P. Mingos. *High-Performance Non-oxide Ceramics: No. 2. Structure and Bonding*, **102** (2002) 50.
- [42] G. G. Deeley, J. M. Herbert und N. C. Moore. *Dense Silicon Nitride. Powder Metall.*, **8** (1961) 145–151.
- [43] G. R. Terwilliger und F. F. Lange. *Pressureless Sintering of Silicon Nitride. J. Mater. Sci.*, **10** (7) (1975) 1169–1174.

- [44] M. Mitomo. *Pressure Sintering of Silicon Nitride*. *J. Mater. Sci.*, **11** (6) (1976) 1103–1107.
- [45] E. T. Turkdogan, P. M. Bills und V. A. Tippet. *Silicon Nitrides: Some Physico-Chemical Properties*. *J. Appl. Chem.*, **8** (1958) 296–302.
- [46] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fuess, P. Kroll und R. Boehler. *Synthesis of cubic silicon nitride*. *Nature*, **400** (6742) (1999) 340–342.
- [47] T. Hahn (Editor). *International Tables for Crystallography, Volume A: Space-Group Symmetry*. Second revised edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1989).
- [48] K. E. Sickafus, J. M. Wills und N. W. Grimes. *Structure of Spinel*. *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (12) (1999) 3279–3292.
- [49] E. J. W. Verwey und E. L. Heilmann. *Physical Properties and Cation Arrangements of Oxides with Spinel Structure. I. Cation Arrangements in Spinel*. *J. Chem. Phys.*, **15** (4) (1947) 174–180.
- [50] H. Melner. *Verfahren zur Darstellung von Nitriden*. German Pat. No. 88999, 30. Sept.
- [51] K. H. Jack. *Sialons and related nitrogen ceramics*. *J. Mater. Sci.*, **11** (6) (1976) 1135–1158.
- [52] K. H. Jack und W. I. Wilson. *Ceramics Based on Si-Al-O-N and Related Systems*. *Nature Phys. Sci. (London)*, **238** (80) (1972) 28.
- [53] Y. Oyama und O. Kamigaito. *Solid Solubility of Some Oxides in Si_3N_4* . *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10** (11) (1971) 1637–1642.
- [54] I. Wilson und K. H. Jack. *New Ceramic Materials Based on Al-Si-N-O and Related Systems*. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **51** (4) (1972) 430.
- [55] K. H. Jack. *Nitrogen Ceramics*. *Brit. Ceram. Trans. J.*, **72** (8) (1973) 376–384.
- [56] K. H. Jack. *Compositions in Si-Al-O-N and Related Systems*. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **52** (4) (1973) 373.
- [57] K. H. Jack. *Nitrogen Ceramics*. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **53** (4) (1974) 391–391.
- [58] A. Hendry, D. S. Perera, D. P. Thompson und K. H. Jack. *Phase relations in the $\text{MgO-Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ system*. *Special Ceramics*, **6** (1975) 321–331.
- [59] K. H. Jack. *The Sialons*. *Mat. Res. Bull.*, **13** (12) (1978) 1327–1333.
- [60] S. Hampshire, H. K. Park, D. P. Thompson und K. H. Jack. *Alpha'-Sialon Ceramics*. *Nature*, **274** (5674) (1978) 880–882.

- [61] K. H. Jack und D. P. Thompson. *The Characterization of Alpha and Beta Silicon Nitrides. Ann. Chim.-Sci. Mat.*, **5 (8)** (1980) 645–646.
- [62] S. Hampshire, A. Rae, D. P. Thompson und K. H. Jack. *The Densification of Nitrogen Ceramics. Annales De Chimie-Science Des Materiaux*, **5 (8)** (1980) 673–674.
- [63] M. H. Lewis, R. Fung und D. M. R. Taplin. *Indentation plasticity and fracture of Si_3N_4 ceramic alloys. J. Mater. Sci.*, **16 (12)** (1981) 3437–3446.
- [64] T. Ekström, P. O. Käll, M. Nygren und P. O. Olsson. *Dense single-phase beta-sialon ceramics by glass-encapsulated hot isostatic pressing. J. Mater. Sci.*, **24 (5)** (1989) 1853–1861.
- [65] K. Kishi, S. Umebayashi und E. Tani. *Influence of microstructure on strength and fracture toughness of beta-Sialon. J. Mater. Sci.*, **25 (6)** (1990) 2780–2784.
- [66] K. Kishi und S. Umebayashi. *Oxidation behaviour of beta-sialon fabricated from alpha- Si_3N_4 and aluminium iso-propoxide. J. Mater. Sci.*, **27 (18)** (1992) 5008–5014.
- [67] M. H. Lewis. *Sialons and Silicon Nitrides; Microstructural Design and Performance. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **287** (1993) 159–172.
- [68] M. E. Smith. *Observation of Mixed $\text{Al}(\text{O},\text{N})_4$ Structural Units by ^{27}Al Magic Angle Spinning NMR. J. Phys. Chem.*, **96 (3)** (1992) 1444–1448.
- [69] J. Piekarczyk, J. Lis und J. Bialoskorski. *Elastic Properties, Hardness and Indentation Fracture Toughness of beta-Sialons. Key. Eng. Mat.*, **89-91 (Silicon Nitride '93)** (1994) 541–546.
- [70] Y. Xu und A. Zangvil. *Formation of beta-SiAlON as an Intermediate Oxidation Product of SiC-AlN Ceramics. J. Am. Ceram. Soc.*, **78 (10)** (1995) 2753–2762.
- [71] J.-J. Liang, A. Navrotsky, V. J. Leppert, M. J. Paskowitz, S. H. Risbud, T. Ludwig, H. J. Seifert, F. Aldinger und M. Mitomo. *Thermochemistry of $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($z = 0$ to 3.6) materials. J. Mater. Res.*, **14 (12)** (1999) 4630–4636.
- [72] R. Metselaar und D. S. Yan. *Terminology for Compounds in the Si-Al-O-N System. Pure Appl. Chem.*, **71 (9)** (1999) 1765–1769.
- [73] R. Riedel. *Zur Benennung von Verbindungen im Si-Al-O-N-System. Angew. Chem.*, **114 (14)** (2002) 2721–2723.
- [74] Q. Li, C. Zhang, K. Komeya, J. Tatami und T. Meguro. *Nano powders of beta-sialon carbothermally produced via a sol-gel process. J. Mater. Sci. Lett.*, **22 (12)** (2003) 885–887.
- [75] X.-J. Liu, X. W. Sun, J. J. Zhang, X. P. Pu, Q. M. Ge und L. P. Huang. *Fabrication of beta-sialon powder from kaolin. Mater. Res. Bull.*, **38 (15)** (2003) 1939–1948.

- [76] C. Zhang, R. Janssen und N. Claussen. *Pressureless sintering of beta-sialon with improved green strength by using metallic Al powder*. *Mater. Lett.*, **57** (22-23) (2003) 3352–3356.
- [77] X. Xu, T. Nishimura, N. Hirosaki, R.-J. Xie, Y. Yamamoto und H. Tanaka. *Fabrication of beta-sialon nanoceramics by high-energy mechanical milling and spark plasma sintering*. *Nanotechnology*, **16** (9) (2005) 1569–1573.
- [78] K. J. D. MacKenzie und D. Van Barneveld. *Carbothermal synthesis of beta-sialon from mechanochemically activated precursors*. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26** (1-2) (2006) 209–215.
- [79] T. Sekine, T. Kobayashi und X. Li. *Hugoniot of beta-SiAlON and high-pressure phase transitions*. *J. Appl. Phys.*, **99** (5) (2006) art. nr. 053501.
- [80] W. Rafaniello und I. B. Cutler. *Preparation of Sinterable Cubic Aluminum Oxynitride by the Carbothermal Nitridation of Aluminum Oxide*. *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (10) (1981) C 128.
- [81] M. Schwarz. *High Pressure Synthesis of Novel Hard Materials: Spinel-Si₃N₄ and Derivates*. Dissertation, TU Darmstadt, (2005).
- [82] R. Riedel, A. Zerr, M. R. Schwarz, E. R. B. Kroke und I.-W. Chen. *Sialon Spinel and Multi-Component (Oxide)-Nitride-Spinels - a method for their production and the use of thereof*. *Internationales Patent*, **WO 02/18299 A1** (2002).
- [83] M. Schwarz, R. S. Komaragiri, A. Zerr, G. Miehe, E. Kroke, R. Riedel und J. E. Lowther. *Spinel-SiAlONs - a new group of silicon based hard materials*. *Proceedings Silicondays 2001*, (2003).
- [84] D. P. Thompson. *Sialons: alpha-, beta-, gamma- and beyond*. *Silic. Ind.*, **69** (5-6) (2004) 1–8.
- [85] L. Ouyang und W. Y. Ching. *Structure and bonding in a cubic phase of SiAlON derived from the cubic spinel phase of Si₃N₄*. *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2) (2002) 229–231.
- [86] O. Borgen und H. M. Seip. *The Crystal Structure of beta-Si₃N₄*. *Acta Chem. Scand.*, **15** (8) (1961) 1789.
- [87] K. Tatsumi, I. Tanaka, H. Adachi und M. Yoshiya. *Atomic structures and bonding of beta- and spinel-Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} by first-principles calculations*. *Phys. Rev. B*, **66** (16) (2002) art. no. 165210.
- [88] N. D. Butler, R. Dupree und M. H. Lewis. *The use of magic-angle-spinning NMR in structural studies of Si-Al-O-N phases*. *J. Mater. Sci. Lett.*, **3** (5) (1984) 469–470.
- [89] R. Dupree, M. H. Lewis, G. Leng-Ward und D. S. Williams. *Co-ordination of Si atoms in silicon-oxynitrides determined by magic-angle-spinning NMR*. *J. Mater. Sci. Lett.*, **4** (4) (1985) 393–395.

- [90] R. Dupree, M. H. Lewis und M. E. Smith. *Structural Characterization of Ceramic Phases with High-Resolution ^{27}Al NMR*. *J. Appl. Cryst.*, **21** (Part 2 APR 1) (1988) 109–116.
- [91] J. Sjöberg, T. Ericsson und O. Lindqvist. *Local structure of beta'-sialons: an EXAFS study*. *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 5911–5915.
- [92] J. E. Lowther, M. Schwarz, E. Kroke und R. Riedel. *Electronic structure calculation of cohesive properties of some $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ spinels*. *J. Solid State Chem.*, **176** (2) (2003) 549–555.
- [93] K. Tatsumi, T. Mizoguchi, S. Yoshioka, T. Yamamoto, T. Suga, T. Sekine und I. Tanaka. *Distribution of solute atoms in beta- and spinel- $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ by Al K-edge x-ray absorption near-edge structure*. *Phys. Rev. B*, **71** (3) (2005) art. no. 033202.
- [94] N. Hirosaki, C. Kocer, S. Ogata und K. Tatsumi. *Ab initio characterization of the mechanical and electronic properties of beta-SiAlON ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$; $z=0-5$)*. *Phys. Rev. B*, **71** (10) (2005) art. nr. 104105.
- [95] C. Kocer, N. Hirosaki und S. Ogata. *The strength and hardness of cubic spinel SiAlON ($c\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, $z = 1$)*. *Scripta Mater.*, **55** (4) (2006) 391–394.
- [96] N. Hirosaki, R.-J. Xie, K. Kimoto, T. Sekiguchi, Y. Yamamoto, T. Suehiro und M. Mitomo. *Characterization and properties of green-emitting beta-SiAlON: Eu^{2+} powder phosphors for white light-emitting diodes*. *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) art. nr. 211925.
- [97] N. Kimura, K. Sakuma, S. Hirafune, K. Asano, N. Hirosaki und R.-J. Xie. *Extrahigh color rendering white light-emitting diode lamps using oxynitride and nitride phosphors excited by blue light-emitting diode*. *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2007) art. nr. 051109.
- [98] H. M. Rietveld. *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. *J. Appl. Cryst.*, **2** (2) (1969) 65–71.
- [99] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër und P. Scardi. *Rietveld refinement guidelines*. *J. Appl. Cryst.*, **32** (1) (1999) 36–50.
- [100] T. Roisnel und J. Rodriguez-Carvajal. *WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis*. *Mater. Sci. Forum*, **378-381** (2001) 118–123.
- [101] International Crystal Structure Database, ICDS. Hrsg. Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ) & National Institute of Standards and Technology (NIST), 2005.
- [102] J. Z. Jiang, H. Lindelov, L. Gerward, K. Stahl, J. M. Recio, P. Mori-Sánchez, S. Carlson, M. Mezouar, E. Dooryhee, A. Fitch und D. J. Frost. *Compressibility and thermal expansion of cubic silicon nitride*. *Phys. Rev. B*, **65** (16) (2002) art. no. 161202.

- [103] H. T. Hintzen, M. R. M. M. Hendrix, H. Wondergem, C. M. Fang, T. Sekine und G. de With. *Thermal expansion of cubic Si_3N_4 with the spinel structure*. *J. Alloy. Compd.*, **351** (1-2) (2003) 40–42.
- [104] W. Paszkowicz, R. Minikayev, P. Piszora, M. Knapp, C. Bähitz, J. M. Recio, M. Marqués, P. Mori-Sánchez, L. Gerward und J. Z. Jiang. *Thermal expansion of spinel-type Si_3N_4* . *Phys. Rev. B*, **69** (5) (2004) 052103.
- [105] I. Yamai und T. Ota. *Thermal Expansion of Sialon*. *Adv. Cer. Mater.*, **2** (4) (1987) 784–788.
- [106] M. Knapp, C. Bähitz, H. Ehrenberg und H. Fuess. *The synchrotron powder diffractometer at beamline B2 at HASYLAB/DESY: status and capabilities*. *J. Synchrotron Radiat.*, **11** (2004) 328–334. Part 4.
- [107] J. Schneider. *Mirror heaters for high temperature X-ray diffraction*. *Adv. X-ray Anal.*, **36** (1993) 397–402.
- [108] D. L. Evans und G. R. Fischer. *Determination of the thermal expansion of Pt by X-ray diffraction*. *AIP Conf. Proc.*, **(3)** (1972) 97–104.
- [109] R. K. Kirby. *Platinum - A Thermal Expansion Reference Material*. *Tenth International Thermal Expansion Symposium, Jun 6-7, 1989, Boulder, Colorado, USA* (1991) 655–661.
- [110] J. D. James, J. A. Spittle, S. G. R. Brown und R. W. Evans. *A review of measurement techniques for the thermal expansion coefficient of metals and alloys at elevated temperatures*. *Meas. Sci. Technol.*, **12** (3) (2001) R1–R15.
- [111] J. Z. Jiang, F. Kragh, D. J. Frost, K. Ståhl und H. Lindelov. *Hardness and thermal stability of cubic silicon nitride*. *J. Phys.: Condens. Matter*, **13** (22) (2001) L515–L520.
- [112] Internetpräsenz der *Advanced Light Source* (ALS), Onlineversion des *X-RAY DATA BOOKLET*. http://xdb.lbl.gov/Section1/Sec_1-3.html; Letzte Änderung: Oktober 2009.
- [113] M. O. Krause. *Atomic Radiative and Radiationless Yields for K and L Shells*. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **8** (1979) 307.
- [114] M. O. Krause und J. H. Oliver. *Natural Widths of Atomic K and L Levels, $K\alpha$ X-Ray Lines and Several KLL Auger Lines*. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **8** (1979) 307.
- [115] Internetpräsenz der *Advanced Light Source* (ALS). <http://www.als.lbl.gov/als/techspecs/bl8.0.1.html>; Letzte Änderung: 2009-07-23.
- [116] A. Takase, S. Umebayashi und K. Kishi. *Infrared spectroscopic study of β -sialons in the system Si_3N_4 – SiO_2 –AlN*. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1** (1982) 529–532.

- [117] W. Yang, H. Wang, S. Liu, Z. Xie und L. An. *Controlled Al-Doped Single-Crystalline Silicon Nitride Nanowires Synthesized via Pyrolysis of Polymer Precursors*. *J. Phys. Chem. B*, **111** (16) (2007) 4156–4160.
- [118] J.-F. Béarar und P. Lelann. *E.S.D.'s and Estimated Probable Error Obtained in Rietveld Refinements with Local Correlations*. *J. Appl. Cryst.*, **24** (1) (1991) 1–5.
- [119] R. H. Schröder, N. Schmitz-Pranghe und R. Kohlhaas. *Experimentelle Bestimmung der Gitterparameter der Platinmetalle im Temperaturbereich von -190 bis 1709° C*. *Z. Metallkde.*, **63** (1) (1972) 12–16.
- [120] K. J. D. MacKenzie, T. C. Ekström, G. V. White und J. S. Hartman. *Carbothermal synthesis of low-z beta'-sialon from silica or elemental silicon in the presence and absence of Y_2O_3 : an XRD and MAS NMR perspective*. *J. Mater. Chem.*, **7** (6) (1997) 1057–1061.
- [121] L. S. Dubrovinsky und T. Locherer. *Personal communication*.
- [122] T. Boyko. *Personal communication*.
- [123] S. V. Okatov und A. L. Ivanovskii. *Chemical bonding and atomic ordering effects in beta-SiAlON*. *Int. J. Inorg. Mater.*, **3** (2001) 923–930.
- [124] T. D. Boyko, E. Bailey, A. Moewes und P. F. McMillan. *Class of tunable wide gap semiconductors $\gamma-(Ge_xSi_{1-x})_3N_4$* . *Phys. Rev. B*, **81** (2010) art. no. 155207.
- [125] S. Leitch, A. Moewes, L. Ouyang, W. Y. Ching und T. Sekine. *Properties of non-equivalent sites and bandgap of spinel-phase silicon nitride*. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16** (36) (2004) 6469–6476.
- [126] E. Z. Kurmaev, R. G. Wilks, A. Moewes, L. D. Finkelstein, S. N. Shamin und J. Kunes. *Oxygen x-ray emission and absorption spectra as a probe of the electronic structure of strongly correlated oxides*. *Phys. Rev. B*, **77** (2008) art. no. 165127.
- [127] D. Y. H., K. M. Zhang und X. D. Xie. *Electronic Structural Properties of $\beta-C_3N_4$, $\beta-Si_3N_4$ and $\beta-Ge_3N_4$* . *Phys Stat Sol. B*, **200** (1997) 499–508.
- [128] W.-Y. Ching, M.-Z. Huang und S.-D. Mo. *Electronic Structure and Bonding of beta-SiAlON*. *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** (4) (2000) 780–786.
- [129] M. V. Ryzhkov und A. L. Ivanovskii. *Electronic Structure and Chemical Bonding in beta-SiAlONs*. *J. Struct. Chem.*, **43** (1) (2002) 18–25.
- [130] J. T. Milek. *Handbook of Electronic Materials*. Vol. 3, IFI/Plenum, New York (1971).
- [131] S. V. Okatov und A. L. Ivanovskii. *FP-LMTO Studies of Ordered and Disordered beta-SiAlONs*. *Phys. Status Solidi B*, **231** (2) (2002) R11–R13.
- [132] W.-Y. Ching und I. Tanaka. *Structure and Properties of Advanced Nitrides*. *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (1) (2002) 6.

- [133] J. Klinowski, J. M. Thomas, D. P. Thompson, P. Korgul, K. H. Jack, C. A. Fyfe und G. C. Gobbi. *Structural studies of sialon ceramics by high-resolution solid-state NMR. Polyhedron*, **3 (11)** (1984) 1267–1269.
- [134] T. Bräuniger, P. Kempgens, R. K. Harris, A. P. Howes, K. Liddell und D. P. Thompson. *A combined $^{14}\text{N}/^{27}\text{Al}$ nuclear magnetic resonance and powder X-ray diffraction study of impurity phases in beta-sialon ceramics. Solid State Nucl. Mag.*, **23** (2003) 62–76.
- [135] S. J. Bull, T. F. Page und E. H. Yoffe. *An explanation of the indentation size effects in ceramics. Phil. Mag. Lett.*, **59 (6)** (1989) 281–288.
- [136] D. B. Marshall, T. Noma und A. G. Evans. *A Simple Method for Determining Elastic-Modulus-to-Hardness Ratios using Knoop Indentation Measurements. J. Amer. Ceram. Soc.*, **65 (10)** (1982) C175–C176.
- [137] D. P. Thompson, P. Korgul und A. Hendry. *The structural characterisation of sialon polytypoids. Progress in nitrogen ceramics* (1983) 61–74.
- [138] M. Halvarsson, V. Langer und S. Vuorinen. *Determination of the thermal expansion of $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ by high temperature XRD. Surf. Coat. Tech.*, **76-77** (1995) 358–362.

Veröffentlichungen

- T. Gross, T. Buhrmester, K. G. Bramnik, N. N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Bähz, H. Ehrenberg, H. Fuess. *Structure-intercalation relationships in $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$* . *Solid State Ionics*, **176** (13-14) (2005) 1193-1199.
- H. Ehrenberg, K. Nikolowski, N. Bramnik, C. Bähz, T. Buhrmester, T. Gross. *Conditioning of $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$ Cathode Materials for Rechargeable Batteries During the First Charge-Discharge Cycles*. *Adv. Eng. Mater.*, **7** (10) (2005) 932-935.
- T. Gross, M. Schwarz, M. Knapp, E. Kroke, H. Fuess. *Thermal expansion of gamma-sialon*. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** (5) (2007) 2163-2169.

Konferenz- und andere Beiträge

- T. Gross, H. Ehrenberg, T. Buhrmester, K. G. Bramnik, N. N. Bramnik, H. Fuess, C. Bähz. *In-situ XRD measurement of $\text{LiNi}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_2$* . *HASYLAB Annual Report 2003*, (2003).
- T. Gross, T. Buhrmester, K. G. Bramnik, N. N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Bähz, H. Ehrenberg, H. Fuess. *Structure-intercalation relationships in $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$* . International Conference on Structure and Spectroscopy 2004, Vortrag, Vilnius, Litauen.
- T. Gross, M. Schwarz, M. Knapp, E. Kroke, H. Fuess. *Thermal expansion of gamma-sialon*. *HASYLAB Annual Report 2005*, (2005).
- T. Gross, M. Schwarz, M. Knapp, E. Kroke, H. Fuess. *Thermal Expansion of Spinel-Sialon*. 3rd International Workshop on Spinel Nitrides and Related Materials 2006, Vortrag, Rüdesheim.
- T. Gross, M. Schwarz, M. Knapp, E. Kroke, H. Fuess. *Thermische Expansion an Spinell (oder Gamma-)Sialon ($x=1,1$)*. Gemeinsame Jahrestagung Deutsche Gesellschaft für Kristallographie (DGK) und Deutsche Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung (DGKK) 2007, Poster, Bremen.
- T. Gross, M. Schwarz, M. Knapp, E. Kroke, H. Fuess. *Thermische Expansion von Spinell-Sialon*. Gemeinsame Jahrestagung Deutsche Gesellschaft für Kristallographie (DGK) und Deutsche Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung (DGKK) 2007, Vortrag, Bremen.

- T. Gross, M. V. Yablonskikh, T. Sham, W. Y. Ching, M. Schwarz, A. Moewes, H. Fuess. *Electronic Properties of (Spinel-)Sialon*. 4th International Workshop on Spinel Nitrides and Related Materials 2008, Vortrag, Rüdesheim.

Danksagung

Mein Dank für die Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit gilt folgenden Personen:

- Herrn Prof. Fueß für das in mich gesetzte Vertrauen, mich mit dieser Arbeit zu betrauen und mir bei deren Durchführung viele Freiheiten zu gewähren. Weiterhin für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und sein Interesse für den Fortgang dieser Arbeit sowie die konstruktive Unterstützung währenddessen.
- Herrn Prof. Riedel für die Übernahme des Koreferats sowie für die kontinuierliche Förderung dieser Arbeit – unter anderem durch die Möglichkeit der Teilnahme an den *Spinel Nitrides Workshops* in Rüdesheim. Ohne deren Teilnahme wäre mancher Kontakt nicht zustande gekommen bzw. weniger fruchtbar für den Fortgang dieser Arbeit gewesen.
- Herrn Dr. Marcus Schwarz, dessen Arbeit ich weiterführen durfte. Seine Bereitschaft nicht nur die Ergebnisse seiner Arbeit, sondern auch seine aktuellen Erkenntnisse und Ideen mit mir zu teilen, war von großer Hilfe. Weiterhin war seine Hilfestellung im Bezug auf die Multi-Anvil-Experimente von unschätzbarem Wert. Außerdem bin ich dankbar für die Bereitstellung des Ausgangsmaterials (und einiger seiner Proben) sowie für die Herstellung diverser Pulvermischungen.
- Der gesamten Arbeitsgruppe Strukturforschung des Fachbereiches Materialwissenschaft für die kollegiale und kameradschaftliche Arbeitsatmosphäre. Ein besonderer Dank geht an Herrn Dr. Ehrenberg für dessen stets offenes Ohr für Probleme jedweder Art.
- Der Werkstatt des Fachbereiches Materialwissenschaft unter der Leitung von Herrn Jochen Korzer für die stets zügige und hochwertige Bearbeitung aller Aufträge sowie den Herren Mohren und Jaud für deren Hilfe bei der Lösung technischer Probleme.
- Dem Leiter (Prof. Dr. David Rubie), den Mitarbeitern und Laborverantwortlichen des Bayerischen Geoinstituts für die stets zuvorkommende Hilfsbereitschaft und Ansprechbarkeit bei Problemen. Besonderer Dank hierbei geht an die Leiter des Multi-Anvil-Labors (Dr. Dan Frost und Dr. Gudmundur Gudfinnsson), des Diamantstempelzellenlabors (Dr. Leonid Dubrovinsky) sowie an die Herren Heinz Fischer und Stefan Übelhack aus der exzellenten Werkstatt und Herrn Hubert Schulze aus dem Präparationslabor und alle anderen, die bei den Aufenthalten dort behilflich waren.

- Herrn Prof. I-Wei Chen und Herrn M. Zenotchkine (University of Pennsylvania, Department of Materials Science and Engineering) für die Synthese und Bereitstellung des Ausgangsmaterials β -Sialon.
- Herrn Dr. Toshimori Sekine, der mir freundlicherweise Proben seines schockwellensynthetisierten Spinell-Sialons für eigene Experimente überließ.
- Herrn Dr. Carsten Bähitz und Herrn Dr. Michael Knapp, für deren Betreuung und Unterweisung in die Bedienung des Messstands B2 während der Aufenthalte im Hasylab.
- Herrn Prof. Alexander Moewes und Herrn Teak Boyko, die mir die Möglichkeit gaben selbst an den NEXAFS/SXFS-Experimenten teilzuhaben und die konstruktiven Diskussionen darüber.
- Herrn Dr. Winfried Böhlmann, für die Durchführung einiger NMR-Experimente.
- Frau Ulrike Kunz, für die technische Unterstützung bei einigen technischen Skizzen sowie die Unterweisung in die Nutzung des Härteprüfgeräts.
- Herrn Prof. Kleebe und Herrn Dr. Lauterbach, für die Hilfe, die fruchtbaren Diskussionen sowie letztlich die kompetente Durchführung verschiedener TEM-Experimente, insbesondere EDX- und EELS-Messungen. Desweiteren Herrn Dr. Schierholz und Herrn Dr. Miehe für weitere TEM-Untersuchungen.
- Herrn Prof. Hess und dessen gesamten Arbeitskreis für die Eingliederung und die lebenswürdige Aufnahme.
- Herrn Dr. Locherer für dessen seelisch-moralischen Beistand bei Nachtschichten im Bayerischen Geoinstitut sowie diverse *Single Malt*- und Thymiansessions.
- Meinen Eltern Edeltraut und Rainer Groß, meinen Großeltern Charlotte und Fritz Krieger sowie meiner Schwester Ina für die Unterstützung während meiner gesamten akademischen Ausbildung.
- Meiner „Mädchenfamilie“ Belinda, Johanna und Frida für ihre Liebe und Unterstützung in allen Lebenslagen.
- Einen besonderen Dank möchte ich an diejenigen aussprechen, die das Korrekturlesen dieser Arbeit übernommen haben: Herrn Dr. Lars Giebeler, Frau Prof. Christina Roth und ganz besonders meinen Freunden Margarete Mollenhauer und Wolfgang Weber.

-
- Weiterhin möchte ich meinen Dank an die *Open-Source* Gemeinde und in noch herzlicherer Form den Vertretern der Freien Software Gemeinde aussprechen. Ohne die Nutzung derartiger Projekte bzw. Programme wäre das Zustandekommen dieser Arbeit nur schwer möglich gewesen.
 - Ein herzlichen Dank an alle diejenigen, die ich an dieser Stelle vergessen habe. ☺
 - Last but not least a huge shout-out to AW, HT, KoL and Steph. You know who you are. Thanks a lot and keep up your great spirit.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name	Toni André Groß
Geburtstag	2. Mai 1975
Geburtsort	Rüsselsheim
Staatsangehörigkeit	Deutsch

Schulbildung

1981–1985	Grundschule, Im Hollerbusch in Trebur-Astheim
1985–1987	Förderstufe, Mittelpunktschule in Trebur
1987–1991	Gymnasium, Immanuel-Kant-Schule in Rüsselsheim
1991–1992	High School, Clearwater High School in Clearwater, Florida (USA)
1992–1995	Gymnasium, Immanuel-Kant-Schule in Rüsselsheim (Leistungskurse: Mathematik und Physik)
1995–1996	Gymnasium, Gustav-Heinemann-Schule in Rüsselsheim (Leistungskurse: Mathematik und Physik)
Juni 1996	Abitur

Zivildienst

02/1997–03/1998	Mobiler, sozialer Hilfsdienst (MSHD) beim Deutschen Roten Kreuz in Groß-Gerau
-----------------	---

Akademische Ausbildung

1998–2003	Studium der Materialwissenschaften an der Technischen Universität Darmstadt
ab 2000	Studentische Hilfskraft im Fachgebiet Strukturforschung (TEM-Probenpräparation, HT-XRD)
08/2001–09/2001	Industriepraktikum im Zentralbereich Forschung und Voraussentwicklung in der Abteilung „Werkstoffe“ bei der Robert Bosch GmbH am System Si–O–C („keramischer Glühstift“)

-
- | | |
|-----------|---|
| 12/2003 | Diplomarbeit im Fachgebiet Strukturforschung mit dem Thema „Der Einfluß der Synthesebedingungen auf die Struktur und die elektrochemischen Eigenschaften des Systems $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ “, Note „sehr gut“ |
| seit 2004 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet Strukturforschung am Institut für Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt (bei Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Hartmut Fieß) |

Dipl.-Ing. Toni André Groß
Hans-Sachs-Str. 22A
65428 Rüsselsheim

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, April 2011